



Universidade Nova de Lisboa
Faculdade de Ciênciash e Tecnologia
Departamento de Química



**Eléktrodoş compóşitoş zeólitó/grafite:
estudoş como űensores para compoştoş orgânicoş**

Ana Raquel Caetano Romana

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciênciash e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Profª. Doutora Maria Amélia Nortadas Duarte de Almeida Lemos, Profª. Auxiliar, IST-UNL

Co-Orientadora: Profª. Doutora Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro da Fonseca, Profª. Auxiliar, FCT-UNL

Monte de Caparica, Outubro 2012

**Eléttodos compósitos zeólito/grafite:
estudos como sensores para compostos orgânicos**

Ana Raquel Caetano Romana

Outubro, 2012

Eléktrods compósitos zeólito/grafite: estudos como sensores para compostos orgânicos

Copyright © Outubro 2012

Ana Raquel Caetano Romana, FCT/UNL e UNL

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou em forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

"We are what we repeatedly do; excellence, then, is not an act but a habit"

Aristotles

Agradecimentos

Quero começar por agradecer à Professora Amélia Lemos, ao Professor Francisco Lemos e à Professora Isabel Fonseca pelo apoio, pela simpatia e pela disponibilidade que sempre tiveram para mim. Um muito obrigada pelos conhecimentos e pela oportunidade que me proporcionaram, pois além de permitirem que eu trabalhasse num tema o qual eu desconhecia por completo, permitiram que eu amadurecesse igualmente enquanto estudante e pessoa.

Agradeço do fundo do meu coração à Anabela, o seu apoio incondicional, os momentos divertidos no laboratório e acima de tudo à sua amizade. É sem dúvida uma excelente pessoa.

Agradeço igualmente à Paloma, à Maja, ao Leano e ao João Pedro pela companhia no laboratório e pelos momentos divertidos passados ao longo de todos os meses de trabalho. Não posso deixar de agradecer à Cristina, uma grande amiga, os bons momentos e as boas gargalhadas. Joana, muito obrigada pela tua grande amizade, pelos desabafos, pelas gargalhadas, pela companhia e pelo teu ombro amigo. És uma pessoa muito querida e sei que posso contar contigo sempre que precisar.

Aos meus pais, Maria da Conceição e José Mário, pelo seu apoio incondicional e por sempre acreditarem em mim. Se hoje estou aqui, foi porque confiaram em mim, e porque me motivaram a alcançar os meus objetivos. Obrigada pelo vosso amor e carinho e por tudo o que ensinaram ao longo da vida.

Obrigada Catarina, por seres a irmã querida, amorosa e chata que és. Tu és um dos pilares da minha vida. Sei que posso partilhar tudo contigo e que me apoias incondicionalmente.

Pedro és tudo para mim. Conheci-te numa fase complicada da minha vida, mas sei que ao longo destes 8 anos em que estamos juntos, deste-me a coragem e a força para continuar. Obrigada pelo teu amor, dedicação e por estares sempre presente.

Aos meus avós, tios, primos, padrinhos, afilhado, amigos, muito obrigada.

Resumo

Este trabalho teve como principais objetivos estudar eléctrodos compósitos de zeólito/grafite aplicados ao corante AO7 e aos seus produtos de degradação.

Inicialmente, fez-se o estudo do corante através de voltametria cíclica, utilizando diferentes eléctrodos de trabalho, de modo a perceber o comportamento do mesmo relativamente às suas oxidações e reduções.

Após a escolha certa do eléctrodo de trabalho, procedeu-se igualmente ao estudo através da voltametria cíclica do ácido sulfanílico e do 1-amino-2-naftol, os produtos de decomposição do corante AO7. Através dos voltamogramas obtidos foi possível verificar quais os picos característicos de cada um dos compostos.

Neste trabalho foi igualmente estudado e comparado o comportamento do corante AO7 aquando da utilização de um eléctrodo compósito de zeólito/grafite em comparação com o eléctrodo de trabalho utilizado inicialmente (eléktrodo de Pt), permitindo como tal afirmar que os eléctrodos compósitos de zeólito/grafite são bons sensores na identificação deste corante.

Através de uma outra técnica utilizada, a espectroscopia UV/VIS, foram realizados vários espectros do AO7, do ácido sulfanílico e do 1-amino-2-naftol, de modo a ser obtido o espectro de referência, espectro este que permitiu a identificação e determinação da concentração destes compostos aquando do estudo de misturas de concentrações desconhecidas destes três compostos.

Este estudo permitiu igualmente verificar que através de eletrólise é possível degradar o corante AO7, o que é o fator essencial quando se trata de tratamento de resíduos industriais que contenham este corante.

Palavras-Chave: Voltametria Cíclica; corante AO7; Eléktrodo compósito zeólito/grafite; Espectroscopia UV/VIS; Eletrólise

Abstract

The main objective of this work is the study of composite zeolite/graphite electrodes applied to the detection of the dye AO7 and its degradation products.

Initially, the study of this dye was done by cyclic voltammetry using different working electrodes, in order to understand its behavior concerning the oxidation and reduction processes.

After the right choice of the working electrode, further studies were also conducted, by cyclic voltammetry, on sulfanilic acid and 1-amino-2-naphtol, the decomposition products of the dye AO7. The voltammograms obtained allowed the identification of the peaks characteristic of each compound.

In this work was also studied and compared the behavior of the AO7 dye using a composite zeólite/graphite electrode with the working electrode used initially (Pt electrode), allowing us to say that the composite zeolite/graphite electrodes are good identification sensors on this dye.

Through another technique, the UV/VIS Spectroscopy, various spectrums of AO7, sulfanilic acid and 1-amino-2-naphtol were run in order to obtain the reference spectrum, which has allowed the identification as well as the estimate of the concentration of these compounds during the study on mixtures of unknown concentration of these three compounds.

This study also allowed the conclusion that electrolysis can degrade AO7 dye, which is essential in the treating of industrial wastes containing this dye.

Keywords: Cyclic Voltammetry; AO7 dye; composite zeolite/graphite electrode; UV/VIS Spectroscopy; Electrolysis

Índice

Agradecimentos	V
Resumo	VI
Abstract.....	VII
Índice.....	VIII
Índice Figura.....	X
Índice Tabelas.....	XII
Índice Gráficos.....	XIII
Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos.....	XVI
1. Motivação e Objetivos.....	1
2. Introdução.....	2
2.1. Corantes	2
2.1.1. Corante Natural	2
2.1.2. Corantes Sintéticos	3
2.2. Classificação de Corantes	4
2.2.1. Estrutura química	4
2.2.2. Modo de fixação	5
2.3. Azocorantes.....	6
2.3.1. Propriedades	6
2.3.2. Poluição	7
2.4. Indústria Têxtil.....	7
2.4.1. Indústria Têxtil Mundial.....	8
2.4.2. Indústria Mundial Corantes	9
2.5. Poluição Ambiental	9
2.5.1. Descarte de Efluentes.....	10
2.5.2. Técnicas de descontaminação	12
3. Materiais e Métodos	13
3.1. Voltametria Cíclica.....	13
3.1.1. Eletroquímica	13
3.1.2. Voltametria Cíclica.....	15
3.1.3. Instrumentação	17
3.2. Espectrofotometria uv/vis	24

3.2.1.	Espectofotometria	24
3.3.	SEM	28
3.3.1.	Procedimento	29
3.3.2.	Análise Química dos Elementos	30
3.4.	Reagentes e Soluções	30
3.4.1.	Reagentes	30
3.4.2.	Soluções	33
4.	Resultados e Discussão	35
4.1.	Resultados Obtidos na Eletroquímica	35
4.1.1.	Solução Tampão e Eléttodos de Trabalho	35
4.1.2.	Acid Orange 7 (AO7)	40
4.1.3.	Ácido Sulfanílico	60
4.1.4.	Composto 1-amino-2-naftol	62
4.1.5.	Comparação do corante AO7 com os seus produtos de decomposição	64
4.1.6.	Eléttodo compósito de zeólito/grafite	65
4.2.	Espectroscopia	69
4.2.2.	Espetro Ácido Sulfanílico	70
4.2.3.	Espetro 1-amino-2-naftol	71
4.2.4.	Espetro Referência	71
4.2.5.	Misturas	72
4.3.	Eletrólise	73
4.4.	Microscopia electrónica de varrimento (SEM)	79
5.	Conclusões	84
6.	Perspetivas Futuras	86
	Bibliografia	87

Índice Figura

Figura 2.1 - Estrutura química do primeiro corante sintético	3
Figura 2.2 - Alguns grupos cromóforos constituintes dos corantes [6]	4
Figura 2.3 - Grupos funcionais auxocromos constituintes dos corantes [6]	4
Figura 2.4 - Estrutura química de um corante tipo azo [8]	5
Figura 2.5 - Crisoidina [19]	6
Figura 2.6 - Consumo mundial de produtos têxteis – 2009 [31]	8
Figura 2.7 - Consumo mundial de corantes sintéticos – 2010 [31]	9
Figura 2.8 - Comparação entre a quantidade de efluente libertado pela indústria têxtil e o padrão que deve ser seguido [9]	11
Figura 3.1 - Exemplo de uma reação irreversível [52]	15
Figura 3.2 - Variação do potencial ao longo do tempo em voltametria: a) varrimento linear; b) impulso diferencial; c) onda quadrada; d) forma triangular [50,55]	15
Figura 3.3 - Voltamograma cíclico [50]	16
Figura 3.4 - Célula eletroquímica de três eléctrodos	18
Figura 3.5 - Célula eletroquímica de três eléctrodos utilizada durante a execução do trabalho	18
Figura 3.6 - Eléctodos utilizados durante o trabalho prático: a) trabalho de carbono vítreo; b) trabalho de platina; c) auxiliar; d) referência	20
Figura 3.7 - Composição do zeólito modificado em causa: a) zeólito NaY (LZY-52); b) grafite	20
Figura 3.8 - Graseby/Specac para formar pellets	21
Figura 3.9 - Processo de formação da pellet	21
Figura 3.10 - Pastilha Zeólito NaY (LZY-52) e grafite 2:1	22
Figura 3.11 - Aparelho electroquímico utilizado durante o trabalho laboratorial	22
Figura 3.12 - Crocodilos de ligação	23
Figura 3.13 - Programa Voltamaster 2 para a obtenção dos voltamogramas	23
Figura 3.14 - Exemplo das opções para o preenchimento dos parâmetros para a obtenção dos voltamogramas	24
Figura 3.15 - Espectro de luz visível [57]	25
Figura 3.16 - Espectroscopia: a) Aparelho espectrofotómetro; b) Porta-células	26
Figura 3.17 - Chapas do porta-células	27
Figura 3.18 - Célula de absorvância	27
Figura 3.19 - Sonda utilizada no decorrer do trabalho	27
Figura 3.20 - Exemplo de espectros de absorção de diferentes substâncias. A substância 1 por exemplo, absorve pouco na região do visível, logo deve ser praticamente incolor para os nossos olhos [57]	28
Figura 3.21 - Microscópio Electrónico de Varrimento (SEM)	29
Figura 3.22 - Estrutura molecular do AO7 [57]	30
Figura 3.23 - Corante AO7 utilizado durante a realização deste trabalho experimental	30
Figura 3.24 - Estrutura molecular do ácido sulfanílico	31
Figura 3.25 - Embalagem do ácido sulfanílico utilizado durante o trabalho experimental	31
Figura 3.26 - Fórmula molecular do 1-amino-2-naftol [57]	32
Figura 3.27 - Composto 1-amino-2-naftol utilizado durante o trabalho experimental	32
Figura 3.28 - Solução tampão acetato de sódio a pH=5	33
Figura 3.29 - Exemplo de solução de corante AO7 preparada a 50 ppm	33
Figura 3.30 - Exemplo das diluições feitas para o composto AO7	34
Figura 4.1 - Montagem da eletrólise do AO7	74
Figura 4.2 - Degradação da cor do corante AO7 durante o processo de eletrólise	75
Figura 4.3 - Morfologia da pastilha obtida por SEM; a) grafite; b) zeólito NaY	79
Figura 4.4 - Espectro da pastilha específico à grafite	80

Figura 4.5 - Morfologia da pastilha obtida por SEM; a) grafite); b) zeólito NaY.....	81
Figura 4.6 - Espetro da pastilha da segunda análise	81
Figura 4.7 - Morfologia da pastilha obtida por SEM; a) grafite); b) zeólito NaY.....	82
Figura 4.8 - Espetro da pastilha específico ao zeólito NaY	83

Índice Tabelas

Tabela 2.1 - Sistema Internacional de Numeração (INS) dos corantes [3]	3
Tabela 3.1 – Absorvâncias e cores complementares	25
Tabela 3.2 – Dimensões médias (aproximadas) importantes em análise microestrutural [56]	29
Tabela 3.3 – Principais características do corante AO7 [57]	31
Tabela 3.4 – Principais características do ácido sulfanílico [57]	32
Tabela 3.5 – Principais características do 1-amino-2-naftol [57]	32
Tabela 4.1 – Análise química aos elementos (grafite)	80
Tabela 4.2 – Segunda análise química aos elementos (grafite)	82
Tabela 4.3 - Análise química aos elementos (zeólito NaY)	83

Índice Gráficos

Gráfico 4.1 - Voltamograma relativo ao tampão acetato pH=5 utilizando elétrodo de carbono vítreo	36
Gráfico 4.2 - Voltamograma relativo ao tampão acetato pH=5 utilizando elétrodo de platina de d=1mm	36
Gráfico 4.3 - Voltamograma relativo ao tampão acetato pH=5 utilizando elétrodo de platina de d=2mm	37
Gráfico 4.4 - Voltamograma relativo ao tampão acetato pH=5 utilizando elétrodo de platina de d=1mm	38
Gráfico 4.5 - Voltamograma relativo ao tampão acetato pH=5 utilizando elétrodo de platina de d=2mm	38
Gráfico 4.6 - Voltamograma relativo à solução KCl/H ₂ O para as utilizando elétrodo platina d= 1 mm i) reduções, ii) oxidações	39
Gráfico 4.7 - Voltamograma relativo à solução KCl/H ₂ O para as reduções utilizando elétrodo platina d= 2 mm i) reduções, ii) oxidações	39
Gráfico 4.8 - Voltamograma relativo à solução KCl/H ₂ O para as reduções utilizando elétrodo carbono vítreo i) reduções, ii) oxidações	40
Gráfico 4.9 - Voltamograma para as reduções utilizando elétrodo carbono vítreo com adição de 10mg de corante AO7	41
Gráfico 4.10 - Voltamograma para as reduções utilizando elétrodo carbono vítreo para 2 ciclos de varrimento consecutivos.	41
Gráfico 4.11 - Voltamograma para as oxidações utilizando elétrodo carbono vítreo com adição de 10 mg de corante AO7, para dois ciclos consecutivos.	42
Gráfico 4.12 - Voltamograma para as reduções utilizando elétrodo carbono vítreo com adição de 10 mg de corante AO7 numa solução KCl/H ₂ O 0,2M.	43
Gráfico 4.13 - Voltamograma para as oxidações utilizando elétrodo carbono vítreo com adição de 10 mg de corante AO7 numa solução KCl/H ₂ O 0,2M.	44
Gráfico 4.14 - Comparação dos voltamogramas de oxidação e redução para o corante AO7 numa solução KCl/H ₂ O 0,2M a uma velocidade de varrimento de 50 mV/s.	44
Gráfico 4.15 - Voltamograma para as reduções utilizando elétrodo carbono vítreo com adição de 10mg de corante AO7 numa solução KCl/H ₂ O 0,2M aplicado a diferentes limites de potencial	45
Gráfico 4.16 - Voltamograma para as reduções utilizando elétrodo carbono vítreo com adição de 10mg de corante AO7 numa solução KCl/H ₂ O 0,2M aplicado a diferentes limites de potencial	45
Gráfico 4.17 - Comparação dos voltamogramas para o corante AO7 numa solução KCl/H ₂ O 0,2M a uma velocidade de varrimento de 50 mV/s, aplicados a diferentes limites de potencial.	46
Gráfico 4.18 - Voltamogramas para as reduções utilizando elétrodo carbono vítreo com adição de corante AO7 numa solução tampão acetato, para diferentes velocidades de varrimento	48
Gráfico 4.19 - Voltamogramas para as reduções utilizando elétrodo carbono vítreo com adição de corante AO7 numa solução tampão acetato, para diferentes velocidades de varrimento e 2 ciclos consecutivos.	49
Gráfico 4.20 - Voltamograma para as reduções utilizando elétrodo carbono vítreo com adição de 10mg de corante AO7 numa solução tampão acetato para um ciclo de varrimento	50
Gráfico 4.21 - Voltamogramas para as reduções utilizando elétrodo carbono vítreo com adição de corante AO7 numa solução tampão acetato, para diferentes velocidades de varrimento.	52
Gráfico 4.22 - Voltamogramas para as reduções utilizando elétrodo carbono vítreo com adição de corante AO7 numa solução tampão acetato, para diferentes velocidades de varrimento e 2 ciclos consecutivos.	53
Gráfico 4.23 - Voltamograma para as reduções utilizando elétrodo carbono vítreo com adição de 10mg de corante AO7 numa solução tampão acetato para um ciclo de varrimento	54

Gráfico 4.24 - Voltamograma para as reduções utilizando elétrodo carbono vítreo com quantidades diferentes de AO7 numa solução tampão acetato para um ciclo de varrimento a 50 mV/s.....	55
Gráfico 4.25 - Voltamograma para as reduções utilizando elétrodo carbono vítreo com quantidades diferentes de AO7 numa solução tampão acetato para um ciclo de varrimento a 10 mV/s.....	55
Gráfico 4.26 - Voltamograma para as reduções utilizando elétrodo carbono vítreo com quantidades diferentes de AO7 numa solução tampão acetato para um ciclo de varrimento a 100 mV/s.....	56
Gráfico 4.27 - Voltamograma para as reduções utilizando elétrodo carbono vítreo com quantidades diferentes de AO7 numa solução tampão acetato para um ciclo de varrimento a 200 mV/s.....	56
Gráfico 4.28 - Voltamograma para as reduções utilizando elétrodo carbono vítreo com quantidades diferentes de AO7 numa solução tampão acetato para um ciclo de varrimento a 500 mV/s.....	57
Gráfico 4.29 - Voltamograma para o AO7 começando para as reduções utilizando elétrodo carbono vítreo numa solução tampão acetato para um ciclo de varrimento a 500 mV/s durante 1 ciclo	58
Gráfico 4.30 - Voltamograma para o AO7 começando para as reduções utilizando elétrodo carbono vítreo numa solução tampão acetato para um ciclo de varrimento a 500 mV/s durante 2 ciclos consecutivos.....	58
Gráfico 4.31 - Voltamograma para o AO7 começando para as reduções utilizando elétrodo carbono vítreo numa solução tampão acetato para um ciclo de varrimento a 500 mV/s durante 6 ciclos consecutivos.....	59
Gráfico 4.32 - Voltamograma para o AO7 começando para as reduções utilizando elétrodo carbono vítreo numa solução tampão acetato para vários ciclos de varrimento a 500 mV/s durante alterando os limites do potencial	59
Gráfico 4.33 - Voltamograma para o AO7 começando para as reduções utilizando elétrodo carbono vítreo numa solução tampão acetato para dois ciclos de varrimento a 500 mV/s durante alterando os limites do potencial	60
Gráfico 4.34 - Voltamograma para o ácido sulfanílico começando para as reduções utilizando elétrodo carbono vítreo numa solução tampão acetato a 50 mV/s	61
Gráfico 4.35 - Voltamograma para o ácido sulfanílico começando para as oxidações utilizando elétrodo carbono vítreo numa solução tampão acetato a 50 mV/s	61
Gráfico 4.36 - Voltamograma para o 1-amino-2-naftol começando para as reduções utilizando elétrodo carbono vítreo numa solução tampão acetato a 50 mV/s	62
Gráfico 4.37 - Voltamograma para o 1-amino-2-naftol começando para as reduções utilizando elétrodo carbono vítreo numa solução tampão acetato a 50 mV/s após alteração dos limites do potencial	63
Gráfico 4.38 - Voltamograma para o 1-amino-2-naftol começando para as oxidações utilizando elétrodo carbono vítreo numa solução tampão acetato a 50 mV/s	63
Gráfico 4.39 - Voltamograma para o AO7 começando para as reduções utilizando elétrodo carbono vítreo numa solução tampão acetato a 50 mV/s.....	64
Gráfico 4.40 - Voltamograma do AO7 e seus constituintes começando para as reduções utilizando elétrodo carbono vítreo numa solução tampão acetato a 50 mV/s.....	64
Gráfico 4.41 - Voltamograma do AO7 começando para as reduções utilizando elétrodo compósito de zeólito/grafite numa solução tampão acetato a 50 mV/s.....	65
Gráfico 4.42 - Comparação voltamogramas do AO7 utilizando o elétrodo de carbono vítreo e utilizando o eléttrodo compósito de zeólito/grafite para dois ciclos de varrimento consecutivos.....	66
Gráfico 4.43 - Voltamograma do AO7 começando para as reduções utilizando elétrodo compósito de zeólito/grafite numa solução tampão acetato a 50 mV/s para dois ensaios consecutivos utilizando a mesma pastilha	67
Gráfico 4.44 - Comparação voltamogramas do AO7 utilizando o elétrodo compósito de zeólito/grafite para a repetição dos 3 ensaios utilizando sempre a mesma pastilha	67
Gráfico 4.45 - Comparação voltamogramas do AO7 utilizando o elétrodo compósito de zeólito/grafite sempre com a mesma pastilha, para diferentes quantidades de corante.....	68

Gráfico 4.46 - Comparação voltamogramas do AO7 utilizando o elétrodo compósito de zeólito/grafite sempre com a mesma pastilha, para vários varrimentos ao longo do tempo	69
Gráfico 4.47 - Espectro do corante AO7 para diferentes concentrações normalizadas	70
Gráfico 4.48 - Espectro do composto ácido sulfanílico para diferentes concentrações	70
Gráfico 4.49 Espectro do composto 1-amino-2-naftol para diferentes concentrações	71
Gráfico 4.50 – Espectro de referência dos AO7, do ácido sulfanílico e do 1-amino-2-naftol.....	72
4.51 Espectro da mistura dos AO7, ácido sulfanílico e 1-amino-2-naftol após tratamento e ajuste de dados	73
Gráfico 4.52 – Voltamograma da solução KCl/H ₂ O 0,2M a uma velocidade de varrimento de 200 mV/s	74
Gráfico 4.53 -- Voltamograma do corante AO7 em solução KCl/H ₂ O 0,2M a uma velocidade de varrimento de 200 mV/s.....	75
Gráfico 4.54 – Voltamograma do corante AO7 após a eletrólise	76
Gráfico 4.55 – Comparação dos voltamogramas do corante AO7 antes e após a eletrólise na presença de solução tampão acetato pH=5	76
Gráfico 4.56 – Espectro obtido aquando a eletrólise do AO7 durante 1200s.....	77
Gráfico 4.57 – Comparação entre duas eletrólises consecutivas ao corante AO7	77
Gráfico 4.58 – Comparação das três eletrólises feitas ao corante AO7 na presença de um elétrodo compósito de zeólito/grafite.	78
Gráfico 4.59 – Voltamograma do corante AO7 após a 1ª eletrólise	79

Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

AO7 – Corante Acid Orange 7

CI – *Colour Index*

EA – Eléktrodo Auxiliar

Ep – Potencial de pico

Ep/2 – Pico a meia altura

ER – Eléktrodo Referência

ES – Eléktrodo Secundário (o mesmo que EA)

ET – Eléktrodo Trabalho

ETAD – Ecological and Toxicological of the Dyestuff and Manufacturing Industry

E ½ - Potencial de meia-onda

Ip – Corrente de pico anódico e catódico

SEM – Microscopia Electrónica de Varrimento (Scanning Electron Microscopy)

1. Motivação e Objetivos

Nos dias de hoje a indústria têxtil é considerada uma atividade com um elevado impacto ambiental, possuindo processos com uma geração muito significativa de poluentes, contribuindo com uma carga poluidora a nível qualitativo e quantitativo no meio ambiente, os quais, quando não corretamente tratados, são indutores de graves problemas de contaminação ambiental.

O sector têxtil é conhecido por apresentar uma elevada poluição ambiental, devido principalmente, à produção de efluentes orgânicos, e à forte coloração devida aos corantes utilizados. É usado uma variedade de produtos químicos, desde compostos orgânicos a inorgânicos até como polímeros.

O grande consumo de água durante as etapas do processo de fabrico nestas indústrias, gera água residual com um efeito bastante poluidor, devido ao elevado volume e composição de compostos presentes nestas águas, compostos estes que na sua maioria são tóxicos.

Os efluentes têxteis caracterizam-se por serem coloridos, devido à presença de corantes que durante o processo de fabrico não se fixam à fibra, como por exemplo, durante a etapa de tingimento, gerando como tal, elevados danos ambientais, não permitindo por exemplo, que a luz solar chegue ao ecossistema aquático, prejudicando o seu desenvolvimento assim como prejudicando a qualidade de água para consumo.

Este trabalho foi realizado com o objetivo de avançar o estudo sobre o comportamento do corante AO7 com eléctrodos compósitos de zeólito/grafite.

O principal objetivo deste trabalho é verificar se estes eléctrodos compósitos de zeólito/grafite são eficazes como sensores na identificação do corante AO7 e se o mesmo é possível de ser degradado através da eletrólise.

2. Introdução

2.1. Corantes

A utilização pelo Homem de corantes de origem animal, vegetal e mineral, é muito antiga. Estes corantes foram usados para adorno pessoal, decorar objetos, armas e utensílios, fazer pinturas e principalmente tingir os têxteis com os quais cobriram o corpo e embelezam as habitações. É de 2600 a.C. o primeiro registo escrito conhecido sobre corantes naturais e relata a sua utilização na China [1]. A maioria dos tecidos encontrados em múmias quer sejam egípcias ou sul-americanas eram coloridas.

Os corantes utilizados até meados do séc. XIV eram naturais, de origem vegetal ou animal, obtidos de folhas, ramos, raízes, frutos ou flores de várias plantas e de substâncias extraídas de animais [2].

Os corantes e os pigmentos foram considerados bens extremamente valiosos ao longo do tempo, devido ao facto de serem objeto de grande interesse e atividade comercial.

Os corantes mais referidos em literatura, assim como os mais utilizados nos dias de hoje, são os corantes naturais e os corantes sintéticos.

2.1.1. Corante Natural

Um corante natural é uma substância corada extraída apenas por processos físico-químicos (dissolução, precipitação, entre outros) ou bioquímicos (fermentação) de uma matéria-prima animal ou vegetal. Esta substância deve ser solúvel no meio líquido onde vai ser mergulhado, o material a tingir [1].

Os corantes naturais são instáveis e podem ser alterados em função da temperatura do pH, e a estabilidade dos mesmos está ligada ao tamanho e estrutura da molécula do corante.

A degradação destes corantes naturais por ação da luz é considerado um problema, no entanto como a velocidade de degradação destes corantes por ação da luz não é constante, sendo uma degradação muito rápida no início da exposição à luz, diminuindo ao longo do tempo, torna-se mais difícil o esmorecimento das cores.

Com o aparecimento e comercialização a baixo preço dos corantes de síntese a utilização dos corantes naturais declinou até à sua extinção [1].

2.1.2. Corantes Sintéticos

Os corantes sintéticos foram substituindo os corantes naturais, desde o início do séc. XX, pois tornaram-se mais economicamente competitivos.

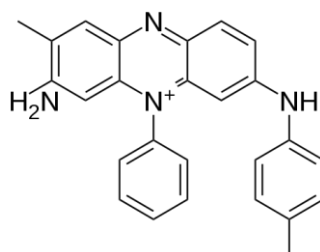


Figura 2.1 - Estrutura química do primeiro corante sintético

Os corantes comercialmente utilizados são classificados quanto ao *Colour Index* (CI) pela sua cor, estrutura e método de aplicação. A primeira edição do CI foi lançada em 1924 e, desde então, passa pela revisão feita pela *Society of Dyers and Colourists* e pela *American Association of Textile Chemists and Colorists*. Cada tipo de corante tem o C.I., nome genérico determinado pelas aplicações características e a cor, de entre as diferentes classes de corantes [5].

Tabela 2.1 - Sistema Internacional de Numeração (INS) dos corantes [3]

Corante	Código
Corantes naturais	C.I
Corantes artificiais	C.II
Corantes sintéticos idênticos aos naturais	C.III
Corantes inorgânicos	C.IV
Corantes caramelo	C.IV

Os corantes apresentam estruturas moleculares complexas que podem envolver, durante o seu processo de síntese, até 500 reações intermédias. Geralmente apresentam um grupo cromóforo – que dá cor ao composto pela absorção de uma parte de energia radiante – também conhecido como azo, nitro, etc., e grupos auxiliares que propiciam a sua afinidade pelas fibras têxteis – naturais ou sintéticas [4].

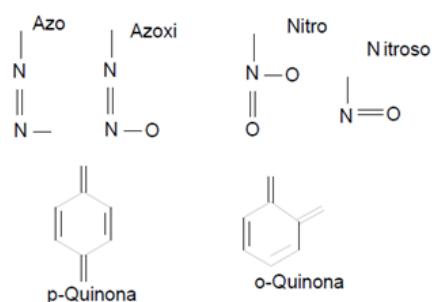


Figura 2.2 - Alguns grupos cromóforos constituintes dos corantes [6]

Normalmente, a fixação do corante à fibra é feita através de reações químicas ou pela adsorção (fixação de moléculas de uma substância na superfície de outra) do corante ou de derivados gerados por reações químicas durante o processo de tintura [4].

Os corantes costumam então ser classificados de acordo com a maneira como se fixam à fibra.

2.2. Classificação de Corantes

Os corantes estão agrupados em diferentes classes de acordo com o modo de fixação têxtil que os caracteriza, independentemente da estrutura cromófora responsável pela cor obtida e de acordo com a estrutura química.

Os grupos auxocromos apresentados na figura 2.3 intensificam as cores e proporcionam qualidades tintoriais. A estabilidade da molécula do corante é diretamente associada à força de ligação química dos átomos componentes dos grupos cromóforos ou auxocromos [9].

Amino	$-\text{NH}_2$
Amino substituídos	$-\text{NHR}$ ou $-\text{NR}_2$
Carboxílicos	$-\text{COOH}$
Hidroxílicos	$-\text{OH}$

Figura 2.3 - Grupos funcionais auxocromos constituintes dos corantes [6]

2.2.1. Estrutura química

Relativamente à classe, os corantes são classificados quanto à sua estrutura química, ou seja, relativamente à parte da molécula responsável pela cor do corante, o grupo cromóforo.

Como tal, os corantes podem também ser classificados como corantes azóicos, corantes reativos, corantes diretos, corantes ácidos, corantes à cuba, corantes de enxofre, corantes dispersos, corantes pré-metalizados e corantes básicos.

2.2.2. Modo de fixação

Do ponto de vista económico, a percentagem de corante fixada ao substrato têxtil é um critério importante, sendo como tal recomendado os corantes como elevados níveis de fixação, uma vez que na sua maioria não apresentam níveis de fixação na faixa de 100%. Pode-se dizer que quanto menor for a taxa de fixação do corante, maior a quantidade de corante não absorvido pela fibra [10].

2.2.2.1. Corantes Azóicos

Os corantes azóicos são um grupo de corantes bastante utilizados, que possui o grupo -N=N-, grupo azo e quando ligados a moléculas se distinguem como mono-azo, di-azo e poli-azo [4].

Estes corantes são os mais representativos e largamente utilizados. Representam anualmente cerca de 60% do mercado mundial de corantes, sendo amplamente utilizados no tingimento da fibra têxtil [7].

São compostos coloridos, insolúveis em água, que são realmente sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. Nesse processo a fibra é impregnada com um composto solúvel em água, conhecido como agente de acoplamento (agente naftol) que apresenta alta afinidade por celulose [11].

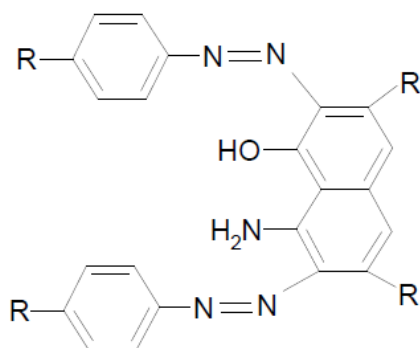


Figura 2.4 - Estrutura química de um corante tipo azo [8]

2.3. Azocorantes

O corante utilizado no decorrer deste trabalho é um azocorante. Os corantes têxteis azo são caracterizados pela presença de um ou mais grupos azo ($-N=N-$). São o maior e mais versátil grupo de corantes, e mais de metade dos corantes anualmente produzidos (estimados globalmente em 1994 em cerca de 1 milhão de toneladas) são corantes azo [14].

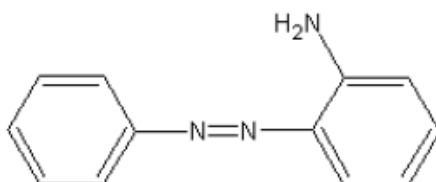


Figura 2.5 - Crisoidina [19]

Os corantes azo foram usados em uma variedade de aplicações, principalmente na indústria têxtil, facto este, que originou a denominação de azocorante [15]. Hoje, são amplamente aplicados em indústrias têxteis, de couros, de papéis, gráficas, fotográficas, de cosméticos e indústrias alimentares [8,17].

2.3.1. Propriedades

Inúmeros compostos orgânicos e inorgânicos absorvem luz na região do espectro do visível e, por causa disso, são coloridos [18]. As diferentes cores dos azocorantes dependem dos diversos tipos de substituintes presentes nos anéis aromáticos e são fortemente coloridos porque o grupo $-N=N-$, ligado entre os anéis aromáticos, estende a conjugação do sistema π , resultando numa forte absorção na região do visível [14].

Dependendo da estrutura da molécula, ou seja, dos substituintes dos anéis aromáticos, estes, podem apresentar cor amarela, laranja, vermelha, azul ou verde [19], porém, os derivados de azobenzeno mais simples apresentam normalmente uma coloração amarela ou em tons de laranja [20].

Dependendo da estrutura química particular de cada composto, estes corantes apresentam uma grande variação de estabilidade térmica [18]. São resistentes à degradação biológica, que dificulta a remoção de cor dos efluentes [21,22] e não mostram nenhuma tendência à perda de nitrogénio por aquecimento [6]. Apresentam também estabilidade à luz e à oxidação [6].

As propriedades apresentadas acima tornaram estes compostos extremamente importantes na indústria dos corantes, representando uma grande percentagem dos corantes utilizados industrialmente [19].

2.3.2. Poluição

É possível que mais de 2000 corantes azo sejam utilizados para tingir os mais variados materiais têxteis [13]. Amplamente usados na indústria têxtil, durante o processo de coloração dos têxteis, 2 a 50% dos corantes aplicados podem ser perdidos nas águas residuais industriais que posteriormente são libertadas no meio ambiente [26].

A capacidade que os corantes têm de colorir, torna-os facilmente detetáveis a olho nu, podendo, em alguns casos, serem visíveis mesmo em concentrações baixas [9]. Quando não são tratados adequadamente, os efluentes provenientes do processo de tingimento de fibras têxteis podem modificar o ecossistema, diminuindo a transparência da água [4].

Os azo corantes são tóxicos e tornam-se como tal prejudiciais ao meio ambiente pela formação de aminas aromáticas (anilinas), que são cancerígenas e mutagénicas. As anilinas são formadas pela clivagem da ligação azo que, usualmente, ocorrem em condições de anaerobiose por muitas estirpes de bactérias [27]. Normalmente os organismos vivos não têm a capacidade de sintetizar as ligações azo.

A crescente preocupação com a poluição ambiental tem restringido o uso de corantes sintéticos e as tecnologias convencionais são pouco eficazes na descoloração de efluentes têxteis contendo corantes sintéticos, tornando-se necessário a existência de legislações mais rígidas quanto à eliminação desses efluentes, incentivando deste modo o desenvolvimento de novas tecnologias para o seu tratamento antes de serem descartadas nas águas residuais industriais [28].

Estima-se que cerca de 15% da produção mundial de corantes seja perdida para o meio ambiente durante a síntese, processamento ou aplicação desses corantes [17].

2.4. Indústria Têxtil

Grande parte dos corantes fabricados nos dias de hoje vão para a indústria têxtil, no entanto a indústrias de papel, alimentar, de cosméticos, tintas e plásticos também começam a ser indústrias importantes nesta área. Em virtude desta procura, vários milhões de compostos químicos coloridos têm sido sintetizados nos últimos 100 anos [9], com realce para os azocorantes, que representam aproximadamente 60% do mercado mundial de corantes utilizados pelas indústrias têxteis [29].

Anualmente produzem-se toneladas de corantes azo, sendo cerca de 10% a 15% desses compostos lançados nos efluentes. Os corantes são utilizados de acordo com o tipo de fibra têxtil que será processada.

2.4.1. Indústria Têxtil Mundial

A indústria de corantes têxteis teve origem na Europa, no séc. XVI, no entanto, tal como já foi referido anteriormente, o primeiro corante sintético foi descoberto em 1856 na Inglaterra. Durante o processo de inovação tecnológica que sucedeu no início do século XX, a Alemanha manteve o monopólio sobre a produção de corantes sintéticos até à Segunda Guerra Mundial. Nos dias de hoje, os EUA são o maior exportador de corantes, colocando no mercado cerca de 2.000 diferentes tipos de corantes sintéticos [9]

A indústria têxtil é uma das indústrias mais antigas do mundo. A produção mundial de têxteis e de consumo têm seguido uma taxa de crescimento a longo prazo de cerca de 2-3% ao ano. O crescimento mais significativo ocorreu como seria de esperar, em países em desenvolvimento, sendo muito previsível esta tendência continuar no futuro [31].

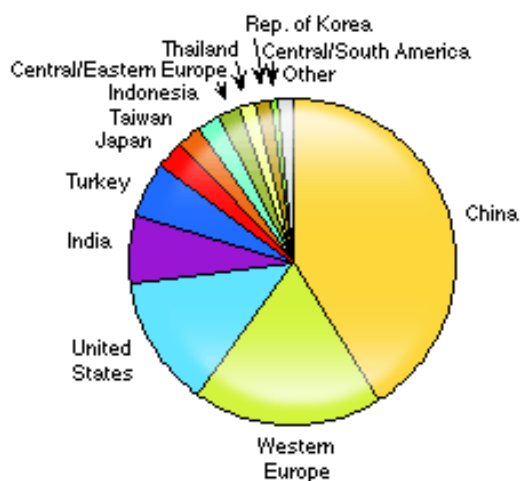


Figura 2.6 - – Consumo mundial de produtos têxteis – 2009 [31]

A China tornou-se o maior mercado para produtos têxteis, com base na crescente produção de fibras sintéticas e algodão. No entanto, a indústria têxtil chinesa pode enfrentar aumento nos custos de produção e sofrer medidas severas de proteção ambiental. A Índia também tornou-se um mercado rápido crescimento em produtos têxteis, mais precisamente no algodão e no fabrico de produtos têxteis [31].

A tendência será de o mercado mundial de têxteis crescer 1-3% anualmente durante os próximos cinco anos. O consumo de têxteis depende do crescimento populacional e da despesa do consumidor [31].

2.4.2. Indústria Mundial Corantes

Atualmente o maior consumidor de corantes sintéticos é a China, seguida pela Índia, Europa Central, com destaque da Alemanha e Suíça. Desde 2002/2003 a Turquia e o Brasil têm expandido as suas indústrias de corantes, tornando-se cada vez mais independentes da importação dos mesmos [31].

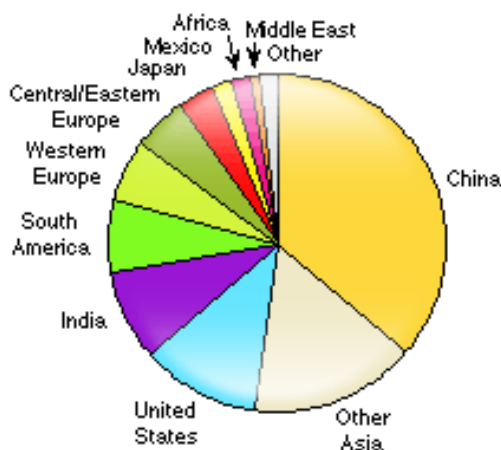


Figura 2.7 - Consumo mundial de corantes sintéticos – 2010 [31]

Durante 2006-2010, o consumo de corantes diminuiu na América do Norte e América Central, Europa Ocidental e Japão, aumentando na América do Sul, Médio Oriente, África e Ásia, excluindo o Japão que sofreu uma recessão económica em 2008/2009.

No entanto, apesar do crescimento de produção destes produtos, nos últimos anos a restrição de certos tipos de corantes, como por exemplo, os corantes azo, que são dos mais utilizados na indústria do couro, devido às novas legislações por parte da Comissão Europeia tem afetado os produtores, tendo igualmente impacto nas exportações, afetando países como a Índia. A proibição destes corantes em alguns países, abriu caminho para a utilização de outras classes de corantes, como por exemplo, os corantes reativos e dispersivos [31].

Na China várias fábricas de corantes e têxteis foram fechadas pelo governo por serem demasiado poluentes ou devido ao uso intensivo de energia.

2.5. Poluição Ambiental

Nos dias de hoje, existe uma preocupação constante em relação à preservação do meio ambiente. Os problemas ambientais são cada vez mais frequentes, devido à atividade industrial e consequente aumento da poluição.

Os efluentes provenientes da indústria têxtil são bastante preocupantes e se não forem tratados de forma correta, induzem a sérios problemas de contaminação ambiental, uma vez

que os efluentes possuem na sua composição uma mistura de várias substâncias que são utilizadas durante os processos industriais e que não são de todo facilmente eliminadas [34].

De entre os mais variados resíduos industriais, encontram-se os corantes. Atualmente, a demanda por corantes sintéticos é cada vez maior, motivando ainda mais a questão da poluição ambiental. É necessário ter em consideração que a maior parte dos corantes sintéticos descartados, segundo vários estudos, são potencialmente tóxicos e cancerígenos [36,37].

O constante interesse pelos corantes, leva a que o seu desenvolvimento e utilização sejam cada vez maiores, causando como tal, poluição devido à eliminação dos efluentes provenientes das indústrias. Esta poluição é facilmente visível, uma vez que este tipo de efluentes apresenta uma coloração bastante forte, podendo causar sérios danos ambientais [34].

2.5.1. Descarte de Efluentes

Um dos grandes problemas ambientais é a remoção destes compostos em efluentes devido principalmente às indústrias têxteis. Principalmente quando consideramos que os corantes pertencem a diversas classes de compostos químicos, englobando diversas substâncias com grupos funcionais diferenciados. Devido a esta diversidade, é necessário requerer métodos específicos para identificação, quantificação e degradação [4].

O lançamento não controlado destes resíduos, independentemente da concentração, interfere na absorção da luz pelos vegetais e animais aquáticos [9]. Ao diminuir a transparência da água e impedir a penetração da radiação solar, estes efluentes coloridos diminuem a atividade fotossintética [4].

De ponto de vista ambiental, a remoção do corante é um dos grandes problemas do sector têxtil, e como tal, não existe um só procedimento que permita remover eficazmente qualquer corante. Este processo torna-se ainda mais complicado, se acrescermos o facto de serem usados outros aditivos químicos de composição diversificada – eletrólitos, ajustadores de pH [4]. Estima-se que cerca de 15% da produção mundial de corantes seja eliminada para o meio ambiente durante a síntese, processamento ou aplicação, o que, embora possa não parecer, é um valor alarmante se tivermos em consideração que este valor representa o lançamento de cerca de 1,20 ton por dia de corantes para o meio ambiente [9]. É necessário que estes efluentes sejam tratados adequadamente antes de serem lançados nas águas, de modo a prevenir a mudança no ecossistema ou mesmo proteger a saúde da população.

A ETAD criada em 1974 tem como objetivo fiscalizar a fabricação mundial de corantes sintéticos, com o intuito de minimizar os possíveis danos ao homem e ao meio ambiente. Esta associação internacional trabalha com a divulgação de artigos, identificando os potenciais

riscos dos corantes ou pelas substâncias envolvidas na sua produção e degradação. No entanto em países em desenvolvimento, esse controle apresenta falhas [4,9].

No entanto, os governos costumam estipular padrões para os poluentes, ou seja, estipulam um limite máximo de corantes lançados em efluentes. A Figura 2.8 compara o padrão que deve ser seguido com uma amostra de um efluente de uma indústria têxtil aprovado para o descarte.

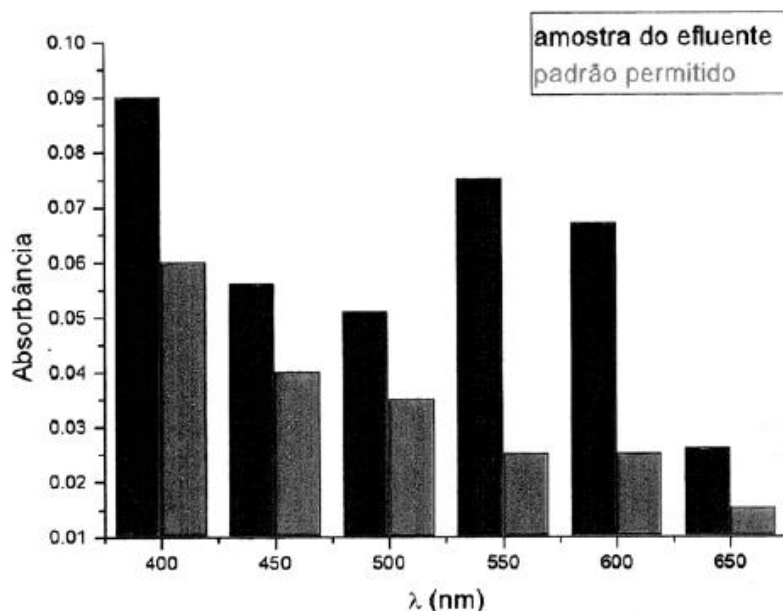


Figura 2.8 - Comparação entre a quantidade de efluente libertado pela indústria têxtil e o padrão que deve ser seguido [9]

A eficácia da remoção da cor é determinada pela comparação entre a absorvância da amostra do efluente em determinados comprimentos de onda, em relação a um padrão de qualidade que define o grau máximo de coloração permitido num efluente. Pela figura, conclui-se que mesmo após tratamento, o nível de contaminação do efluente é superior ao permitido. De notar que mesmo no padrão permitido ainda existem baixas concentrações de corantes detetáveis no efluente. O facto de o meio ambiente estar em contínua degradação só vem provar que esta abordagem contém erros, principalmente no facto de supor que o meio ambiente consegue tolerar certa quantidade de poluição [4].

O primeiro passo para prevenir a contaminação das águas é investir no controle do processo de produção de corantes, através de melhorias na manutenção de equipamentos, na redução do uso de substâncias tóxicas e introdução de sistemas de reciclagem para reutilização da água e até mesmo do corante que não se fixa à fibra. Se não houver uma tentativa para mudar, os problemas ambientais continuarão a surgir e o problema será muito maior e cada vez com menos opções eficazes de tratamento [4].

2.5.2. Técnicas de descontaminação

Os efluentes têxteis podem ser tratados através de diferentes métodos, com o objectivo da remoção de cor. Entre esses métodos, encontram-se os químicos, físicos e biológicos. Geralmente, os processos biológicos são de aplicação simples e apresentam custo reduzido, quando comparados com outros métodos de tratamento. Mas, ainda existem muitos poluentes existentes nas águas residuais que não são degradáveis por este tipo de processo, uma vez que muitos dos corantes usados são tóxicos para as bactérias utilizadas e como tal permanecem no efluente [48].

Processos de degradação como a fotoquímica (uso da irradiação), biodegradação (uso de microrganismos) e a eletroquímica (uso da corrente elétrica) têm sido referidos como tecnologias destrutivas. Nos últimos anos tem-se avançado no desenvolvimento deste tipo de tecnologia, que tem a capacidade de ajudar na degradação total do corante até à sua completa mineralização, ou seja, à destruição do resíduo poluente. No entanto, ainda são incomuns os processos à escala industrial, sendo que a maioria destes métodos ainda se encontra em fase de pesquisa [48].

3. Materiais e Métodos

Neste capítulo serão descritos os equipamentos, a célula eletroquímica, os reagentes, as soluções, os eléctrodos e os procedimentos experimentais utilizados no desenvolvimento deste trabalho. Será também feita uma breve descrição das técnicas utilizadas, voltametria cíclica, espectroscopia UV/VIS, durante o decorrer deste trabalho, dando uma ideia geral do princípio de funcionamento de cada uma.

3.1. Voltametria Cíclica

3.1.1. Eletroquímica

3.1.1.1. Conceitos Fundamentais

A eletroquímica estuda as alterações químicas provocadas pela passagem de corrente elétrica e a produção de energia elétrica através de reações químicas [49].

Um processo redox é um processo de transferência de carga, com origem numa separação de cargas, que pode acontecer homogeneamente em solução (reação de oxidação-redução) ou heterogeneamente na interface entre duas fases químicas (reação de eléctrodo) [49]. As reações eletroquímicas ocorrem em sistemas apropriados, denominados por células eletroquímicas [50].

3.1.1.2. Potenciais de Eléttrodo

Para que ocorra uma redução, o potencial dever ser o suficientemente negativo para que os eletrões a transferir tenham a energia mínima para se conseguirem transferir. Para a oxidação ocorrer, é necessário aplicar ao eléctrodo um potencial suficientemente positivo, de modo a que este possa receber os eletrões das espécies em solução [50]. A diferença de potencial da célula é medida em Volt (V), onde:

$$Volt = \frac{Joule}{Coulomb}$$

Quando as reações de eléctrodo atingem o equilíbrio, a concentração das espécies oxidadas e reduzidas não varia, o valor do potencial de trabalho passa a ser constante [49,50].

- **Transferência de elétrões**

O eléctrodo em solução pode atuar como um doador de elétrões, e então estamos perante uma redução, ou pode receber os elétrões e então dá-se uma oxidação:



Onde Ox e Red são respetivamente as espécies oxidadas e reduzidas.

A transferência que ocorre na interface do eléctrodo/electrólito tem por base a Lei de Faraday, onde a extensão da reação química provocada pelo fluxo de elétrões é proporcional à quantidade de eletricidade que passa na interface. A corrente que é gerada por estas reações químicas denomina-se por corrente farádica [49].

- **Transporte de massa**

Caracteristicamente, uma reação eletroquímica traduz-se por uma transferência de carga entre os eléctrodos e as espécies em solução. Dado que os eléctrodos onde ocorrem as reações de oxidação e de redução se encontram fisicamente separados um do outro e que as espécies que vão sofrer quer as reações de oxidação quer as de redução se encontram em solução, em simultâneo com os processos eletroquímicos correm inevitavelmente processos de transferência de massa. O transporte de massa nestes sistemas pode ser devido a [50]:

- a) **Difusão:** é o movimento das espécies a favor do gradiente de concentração, ou seja, as espécies movem-se dos meios mais concentrados para os mais diluídos. Como tal, as espécies mais concentradas que se encontram na superfície do eléctrodo vão sendo removidas e as espécies que se gastam vão sendo transferidas para a mesma superfície, onde se encontram em menor solução.
- b) **Migração:** As espécies carregadas movimentam-se a favor do gradiente de potencial, através do qual as cargas passam através do electrólito. Este transporte está dependente da aplicação do potencial aos eléctrodos.
- c) **Convecção:** Aqui, o movimento das espécies é devido a forças mecânicas, seja por vibrações, agitação ou borbulhamento do gás. No entanto, este sistema é dificilmente reprodutível e como tal pouco utilizado, uma vez que dá-se primazia ao facto de as condições de operação serem sempre as mesmas.

O tipo e a velocidade a que ocorrem os processos de transferência afetam de forma muito significativa o próprio processo eletroquímico e é um fator importante na reversibilidade das reações. Quando analisadas por voltametria cíclica as reações podem ser classificadas como reversíveis, semi-reversíveis ou quasi-reversível ou irreversíveis, sendo esta classificação essencialmente ligada à velocidade relativa entre a cinética eletroquímica e o

transporte de matéria. Quando uma reação é reversível, o transporte das espécies para a superfície do eletrodo é lenta quando comparada com a transferência eletrônica, ocorrendo junto ao eletrodo um equilíbrio redox. Quando o inverso se verifica, ou seja, a reação é controlado pela transferência de elétrons ao invés da transferência de massa, então estamos perante uma reação irreversível. Existe ainda a possibilidade de haver um comportamento intermédio, o qual é denominado reação quasi-reversível [50].

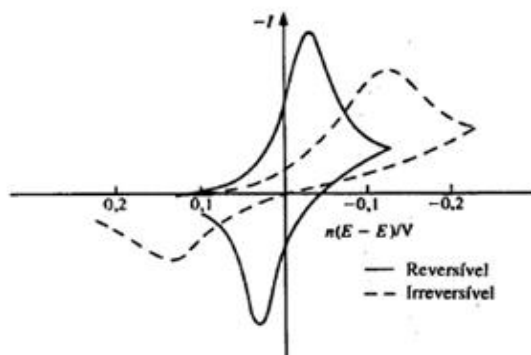


Figura 3.1 – Exemplo de uma reação irreversível [52]

Testes diagnósticos realizados a partir da observação da dependência da intensidade de corrente com o potencial aplicado em relação à velocidade de varrimento permitem obter informações relevantes sobre a reversibilidade ou irreversibilidade do processo de transferência de elétrons, fenômenos catalíticos e adsorção.

3.1.2. Voltametria Cíclica

Na realização deste trabalho foi usada uma técnica eletroquímica denominada por **Voltametria Cíclica**.

A voltametria é definida como uma técnica eletroquímica que analisa uma solução a partir da variação da intensidade de corrente, em função do potencial aplicado. Em voltametria o perfil do potencial aplicado define quatro formas de voltametria mais comuns, como pode ser visto na **Figura 3.2** [50].

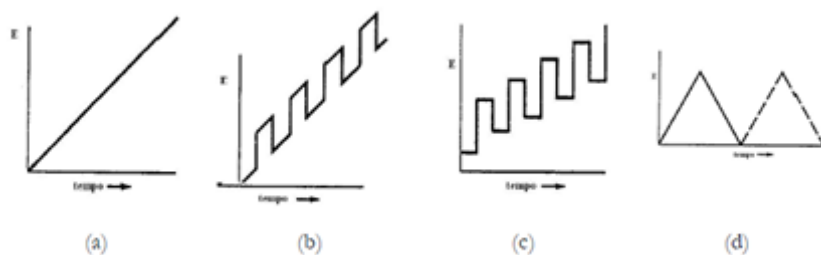


Figura 3.2 – Variação do potencial ao longo do tempo em voltametria: a) varrimento linear; b) impulso diferencial; c) onda quadrada; d) forma triangular [50,55].

Sucintamente, tem-se o varrimento linear, onde o potencial aplicado na célula aumenta em função do tempo, começando num potencial inicial e terminando num potencial final; impulso diferencial ou onda quadrada, onde em ambos os casos a intensidade de corrente é analisada em diversos tempos durante o “tempo de vida” desses impulsos; Por fim vem a voltametria cíclica, que é fundamentado por uma variação de potencial de forma triangular [53].

No decorrer deste trabalho, a técnica utilizada foi a voltametria cíclica. Neste método eletroquímico, uma perturbação de potencial cíclico em forma de onda triangular é aplicada entre os eléctrodos, gerando uma corrente resultante.

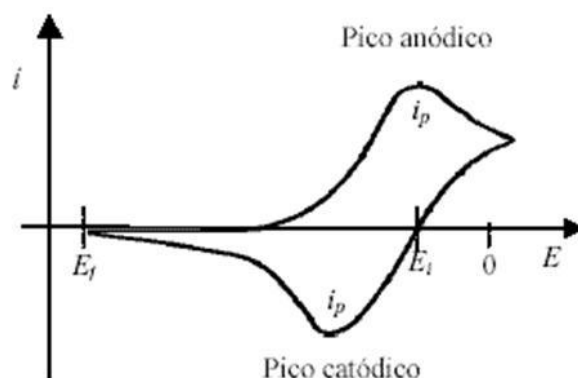


Figura 3.3 – Voltamograma cíclico [50]

Quando o potencial do eléctrodo atinge valores mais negativos, as espécies oxidadas começam a reduzir-se na sua superfície. Há medida que o potencial vai avançado, mais espécies vão ser reduzidas ao longo do tempo, ocorrendo como tal, um aumento de corrente. Quando o potencial é suficientemente negativo, a corrente atinge um valor máximo, i_p . A partir daqui, toda a espécie oxidada que chega ao eléctrodo é imediatamente reduzida [50] passando a corrente a ser condicionada pelo transporte difusional.

Além das correntes de pico catódica e anódica (i_p), existem também outros parâmetros eletroquímicos importantes nesta técnica, tais como os potenciais de pico catódico e anódico (E_p), os potenciais de meia-onda ($E_{1/2}$) e do pico a meia altura ($E_{p/2}$) [50].

Na voltametria cíclica também é importante considerar o número de varrimentos. O resultado obtido quando se para um varrimento num potencial seleccionado durante um certo período de tempo e depois de recomeça o varrimento é diferente daquele obtido quando com uma série de varrimentos ininterruptos [50].

A grande vantagem desta técnica é permitir que os produtos resultantes da transferência de electrões ocorrida no varrimento anterior voltem ao seu estado primitivo (reagentes) no varrimento seguinte. No entanto, os problemas mais comuns que pode afetar os resultados devem-se principalmente a [50]:

- **Ruído:** de forma a minimizar os problemas associados aos ruídos, deve-se ter em atenção a que todas as ligações entre a célula e o potenciostato devem ser as mais curtas possíveis, a resistência de eléctrodo de referência e do eléctrodo auxiliar deve ser a mais baixa possível.

A voltametria cíclica é uma técnica muito popular, principalmente no que diz respeito à rapidez e facilidade de tratamento de dados obtidos, dado que, regra geral, permite uma interpretação qualitativa ou semi-quantitativa simples, não sendo necessário recorrer a cálculos muito complexos. A análise detalhada de curvas de voltametria cíclica, no entanto, requer a utilização de técnicas matemáticas bastante elaboradas.

Com este trabalho pretende-se desenvolver um sensor que, através da aplicação da voltametria cíclica, seja capaz de detetar o AO7 sem no entanto alterar as suas características.

3.1.3. Instrumentação

3.1.3.1. Célula Eletroquímica

Nestas células estão dois eléctrodos (condutores metálicos que estabelecem contacto eléctrico com o conteúdo presente na célula) e por um eletrólito (conteúdo presente na célula, meio condutor iónico que contém as espécies eletroactivas). A reação de oxidação ocorre num dos eléctrodos (ânodo), ou seja, no eléctrodo onde as espécies que são oxidadas libertam eletrões e a reação de redução ocorre noutro eléctrodo (cátodo), onde são libertados os eletrões que vão ser posteriormente captados pelas espécies reduzidas [50]. Os eletrões trocados entre os dois eléctrodos fluem por um circuito externo que permite a medição da corrente gerada.

No entanto, uma célula eletroquímica apenas com dois eléctrodos apresenta algumas limitações, tal como a resistência da célula. Em presença de meio aquoso, quando esta resistência aumenta, maior será a queda de potencial devido a esta resistência e menor a corrente que passará entre os eléctrodos, o que provocará distorção nas curvas obtidas. Assim, devido a estas limitações utiliza-se uma célula com três eléctrodos, o tipo de célula usada no decorrer deste trabalho, onde o terceiro eléctrodo é um eléctrodo de referência, através do qual não passa corrente. Este eléctrodo foi introduzido de modo a que a célula possa assegurar condições potenciostáticas com uma medição precisa do potencial aplicada ao eléctrodo de trabalho [51].

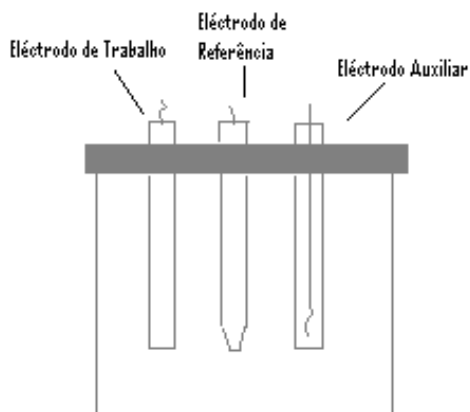


Figura 3.4 – Célula eletroquímica de três eléctrodos

Um parâmetro muito importante neste tipo de sistemas é o potencial, que representa a capacidade que eléctrodo tem de atrair ou repelir os eletrões através do circuito [50].

As reações redox que não ocorrem espontaneamente podem ser promovidas electroquimicamente, através de uma eletrólise, ou seja, fazendo passar corrente elétrica. Estas reações ocorrem no interior das células eletroquímicas, onde a corrente elétrica é proveniente de uma fonte externa, de modo a que a reação passa a ocorrer no sentido não espontâneo [50]. No entanto, para a eletrólise ocorrer, a fonte externa tem que produzir um potencial superior àquele a que a reação inversa, ou seja, a espontânea, produz. Deve ser aplicada uma sobretensão. Quando existe mais de que uma espécie que possa ser reduzida/oxidada no eletrólito, a espécie que apresentar maior potencial tem preferência na redução/oxidação [50],



Figura 3.5 – Célula eletroquímica de três eléctrodos utilizada durante a execução do trabalho

Neste caso, a célula eletroquímica é construída em vidro.

3.1.3.2. Eléttodos

Em voltametria cíclica, na célula utilizada neste trabalho, é necessário utilizar três tipos de eléttodo: eléttodo de trabalho (ET), o eléttodo de referência (ER) e o eléttodo auxiliar (ou secundário) (EA).

- **Eléttodo de Trabalho**

Este eléttodo é um dos mais importantes. É no ET que ocorrem as reações que se pretendem estudar. Normalmente, apresentam a formam de pequenas esferas, discos ou até mesmo a forma de um fio curto. Podem igualmente ter a forma de discos e pellets de pó prensado (pastilhas) [50].

Usualmente, os eléttodos são feitos de material sólido e inerte, tais como os metais nobres (ouro, platina, entre outros), pois apresentam uma elevada inércia química, não reagindo com as espécies em análise, e uma boa resistência à corrosão. Podem também ser feitos de carbono vítreo [50]. No presente trabalho, foram utilizados ET com a forma de discos de platina e carbono vítreo, sendo posteriormente incluídos eléttodos de discos sob a forma de pó prensado, eléttodos modificados.

Para se obterem resultados consistentes, os ET devem apresentar uma superfície de morfologia limpa e estado de oxidações reprodutíveis e livres de impurezas. Para tal, os eléttodos devem ser polidos numa camurça impregnada com partículas de alumina de tamanho inferior a 1 μm e posteriormente com alumina de diâmetro inferior a 0.05 μm . Por fim, o eléttodo dever ser bem limpo com água destilada [50].

- **Eléttodo de Referência**

O ER serve tal como o nome indica como referência da variação do potencial de outros eléttodos, tem um potencial fixo e o valor é apresentado como uma diferença de potencial. O valor de potencial deste eléttodo dever ser estável com o tempo, com a temperatura e com pequenas alterações no sistema. A distância entre este eléttodo e o eléttodo de trabalho deve ser a mínima possível de modo a que o potencial seja controlado com precisão [50]. O ER utilizado neste trabalho é a um pseudo eléttodo de referência de Ag/AgCl em contacto com a solução de eletrólito através de capilar de Luggin. Para que o potencial possa ser medido com rigor o eléttodo de referência não pode ser polarizado e, portanto, não deve passar corrente por ele; na célula eletroquímica utilizada neste trabalho passa unicamente entre o eléttodo de trabalho e o contra-eléttodo.

- **Eléttodo Auxiliar**

O EA, ou também chamado de ES (eléttodo secundário), tem como função, tal como o nome indica, auxiliar a passagem de corrente para o ET sem influenciar a resposta na célula, ou seja, o ET passa a corrente para o EA (que tem maior área) e o ER serve exclusivamente como potencial de referência [50].

O EA pode ser um fio de platina enrolado em espiral, ou mesmo uma rede de platina. No presente trabalho, o EA utilizado foi de platina.

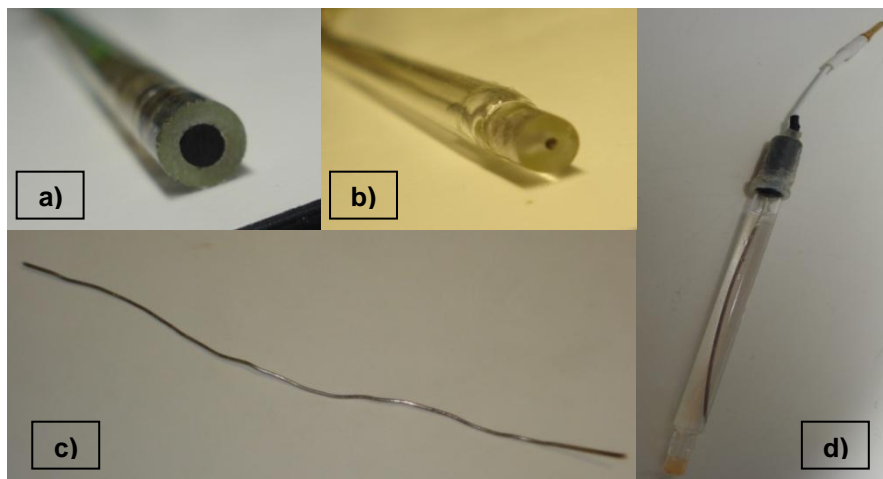


Figura 3.6 – Eléttodos utilizados durante o trabalho prático: a) trabalho de carbono vítreo; b) trabalho de platina; c) auxiliar; d) referência

3.1.3.3. Pastilhas

As pastilhas são compostas por uma mistura de zeólito NaY (LZY-52) e grafite numa proporção de 2:1. A grafite apresenta um elevado grau de pureza e o zeólito NaY apresenta-se sob a forma de pó branco (LZ Y52 da Union Carbide com Si/Al=2,5).

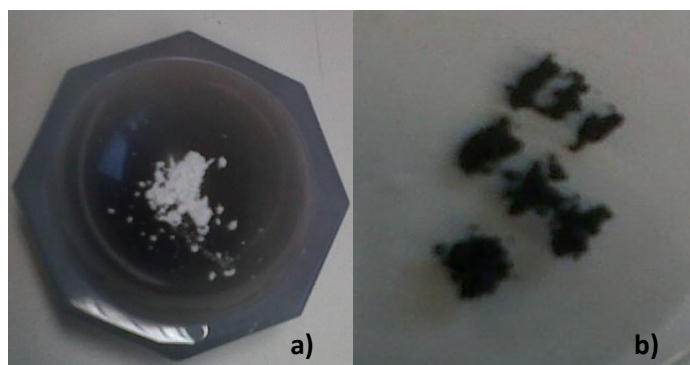


Figura 3.7 - Composição do zeólito modificado em causa: a) zeólito NaY (LZY-52); b) grafite

O zeólito foi calcinado sobre ar a 793K, antes de ser usado, de modo a garantir uma superfície limpa. Após calcinação foi armazenado num local húmido (este será o procedimento a ser feito. O zeólito disponível para uso já estava calcinado). Para formar as pellets utilizou-se o sistema indicado na **Figura 3.8** da Graseby/Specac, onde a carga máxima utilizada para formar as pellets era de 0.75 ton.



Figura 3.8 – Graseby/Specac para formar pellets

Após o empacotamento da mistura grafite e zeólito, a pastilha é comprimida sob uma pressão de 0,5 ton, num aparelho indicado para esse efeito, durante cerca de 10 min, de modo a conseguir-se obter a pastilha no final.



Figura 3.9 – Processo de formação da pellet

Após os 10 minutos, retiramos a pastilha que pode ser vista na figura 3.10.



3.10 – Pastilha Zeólito NaY (LZY-52) e grafite 2:1

3.1.3.4. Procedimento

As experiências eletroquímicas foram realizadas num aparelho eletroquímico DEA101 Digital (potenciostato) acoplado a uma interface eletroquímica IMT102 da Radiometer/Copenhagen.

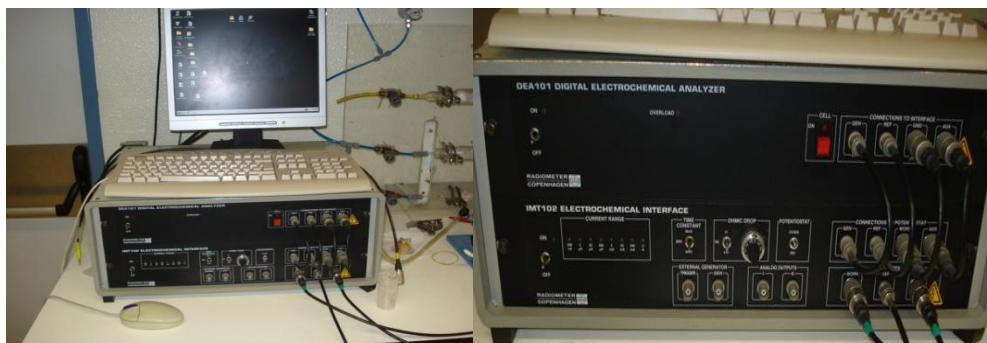


Figura 3.11 - Aparelho electroquímico utilizado durante o trabalho laboratorial

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas à temperatura ambiente e as velocidades de varrimento variaram entre os 50 mV/s e os 500 mV/s. Para cada caso foi efetuada uma medida de uma linha de base apenas com solução “mãe” para posterior comparação.

Para se conseguir passar a corrente elétrica do potenciostato para os três eléttodos presentes na célula eletroquímica utilizam-se os chamados crocodilos de ligação com 3 terminais, ao qual cada terminal vai ligar a um eléttodo diferente.



Figura 3.12 – Crocodilos de ligação

O programa utilizado para a obtenção dos voltamogramas das soluções a analisar era o Voltamaster 2 e escolhia-se tal como já foi referido anteriormente a voltametria cíclica.

Depois de seleccionada a opção pretendida, era necessário colocar os parâmetros que melhor se adequavam às condições que pretendia obter nos voltamogramas.

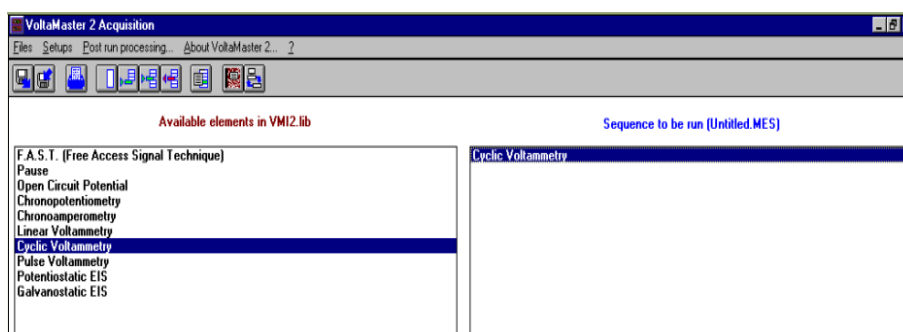


Figura 3.13 – Programa Voltamaster 2 para a obtenção dos voltamogramas

Cyclic Voltammetry			
Scanning rate (mV/s)	50	Mode	Absolute
Initial value (mV)	-500	Potential range (mV)	±2000
Intermediate value 1 (mV)	500	Maximum current range	±2 A
Intermediate value 2 (mV)	-1500	Minimum current range	±200 nA
Final value (mV)	-500	Current gain	1
Measurement points	101	Start measurement	Yes
Time resolution (s)	8.000E-01	Open circuit at end	Yes
Repeat	1	Save results	E,I,t
Block start	Yes	Display data	I(E)
Block end	Yes	Acquisition mode	Programmed
Repeat block	1		

OK Cancel ? Calculate

Figura 3.14 – Exemplo das opções para o preenchimento dos parâmetros para a obtenção dos voltamogramas

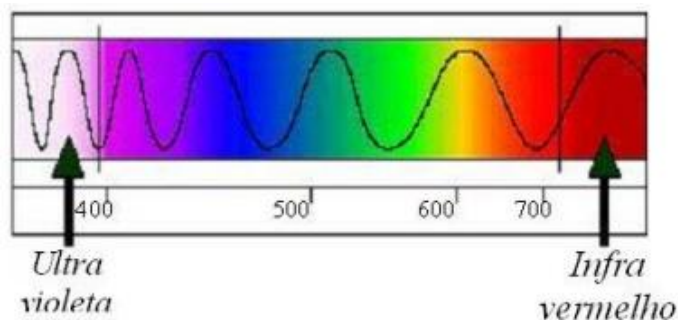
Após esta opção, o programa começa a correr e no fim da experiência o sistema exibe o voltamograma do que foi analisado, segundo as condições propostas inicialmente.

3.2. Espectrofotometria uv/vis

3.2.1. Espectrofotometria

Chama-se espectrofotometria a qualquer procedimento que utiliza a luz (radiação eletromagnética) para medir a forma como as substâncias absorvem a luz e, eventualmente, medir a concentração química de qualquer espécie [57].

A luz visível é composta por um espectro de cores que vai do vermelho, nas extremidades dos comprimentos de onda maiores, para os verdes, nas extremidades dos comprimentos de onda curtos. A luz visível é uma parcela muito pequena do espectro eletromagnético e os seus comprimentos de onda variam entre 380 a 780 nm [57].



3.15 – Espectro de luz visível [57]

Os espectros de uv-visível geralmente apresentam apenas algumas bandas de absorção largas se comparadas com técnicas como espectroscopia de infravermelho que apresentam muitas bandas. A espectroscopia uv-visível fornece poucas informações qualitativas para identificação e caracterização de compostos, mas trata-se de uma técnica bastante útil no estudo de compostos que apresentem coloração [57].

De modo a comparar a cor observada com o espectro obtido, utiliza-se a correlação entre a cor obtida, como tal, a cor observada é a cor complementar da absorvida como pode ser verificado na tabela seguinte:

Tabela 3.1 – Absorvâncias e cores complementares

Intervalo de comprimento de onda (nm)	Cor absorvida	Cor complementar (ou observada)
650 - 780	Vermelho	Azul esverdeado
595 - 650	Laranja	Verde azulado
560 – 595	Amarelo – verde	Roxo
500 – 560	Verde	Roxo – vermelho
490 – 500	Verde azulado	Vermelho
480 – 490	Azul esverdeado	Laranja
435 – 480	Azul	Amarelo
380 – 435	Violeta	Amarelo - verde

Quando um material interage com a radiação eletromagnética, uma série de processos pode ocorrer, como dispersão, absorção, fluorescência/fosforescência e reação fotoquímica. Em geral, quando se utiliza radiação na faixa do uv-visível mede-se a absorção da radiação pelas moléculas dos compostos químicos. A absorção de energia é quantizada e faz com que ocorra a passagem dos elétrons de orbitais do estado fundamental para orbitais de maior energia em um estado mais excitado. [57]

3.2.1.1. Aparelho

Um espectrofotômetro é um aparelho que faz passar um feixe de luz monocromática através de uma solução, e mede a quantidade de luz que foi absorvida por essa solução. Usando um prisma o aparelho separa a luz em feixes com diferentes comprimentos de onda (tal como acontece no arco-íris com a separação das cores da luz branca), e como tal, pode-se assim fazer passar através da amostra um feixe de luz monocromática (de um único comprimento de onda, ou quase). O espectrofotômetro permite identificar que quantidade de luz é absorvida a cada comprimento de onda [57]. No caso deste trabalho foi utilizado um espectrofotômetro de matriz de díodos. Este tipo de espectrofotômetro em vez ter um único detetor de luz tem um matriz de detetores, detetando cada um deles um único comprimento de onda. Desta forma podemos medir simultaneamente a absorvância num grande número de comprimentos de onda, o que permite a obtenção de espectros de uma forma muito mais rápida, o que os torna particularmente vantajosos para, por exemplo, seguir sistemas reacionais. Apresenta ainda a vantagem que é um aparelho muito mais compacto do que os convencionais espectrofotômetros de varrimento, não necessitando de peças móveis, pelo que é ideal para o trabalho em campo. Apresenta, no entanto, a desvantagem que apresenta um nível de ruído mais elevado do que os espectrofotômetros de varrimento, o que pode ser minorado através da acumulação de espectros.

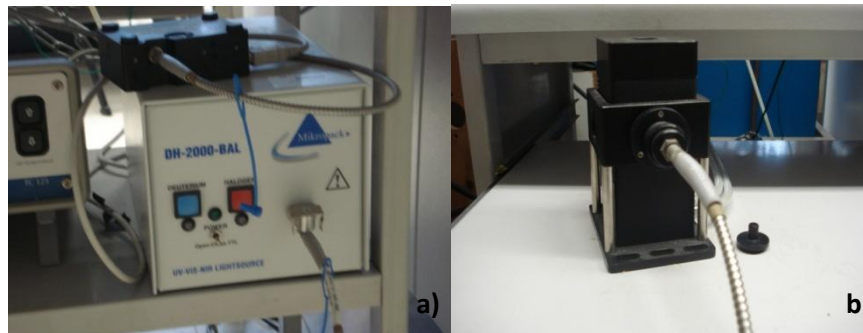


Figura 3.16 – Espectroscopia: a)Aparelho espectrofotômetro; b) Porta-células

No interior do porta-células encontram-se quatro placas diferentes, as quais vão permitir analisar a solução consoante a quantidade de luz que queremos absorver. Duas chapas não apresentam orifícios para passagem de luz e são as que vão permitir calibrar o aparelho inicialmente ao traçar o espectro negro, que corresponde ao sinal que se obtém diretamente dos detetores na ausência de luz.



Figura 3.17 – Chapas do porta-células

No interior do porta-células encontra-se também a célula de absorvância, na qual é inserida a solução que se pretende analisar.

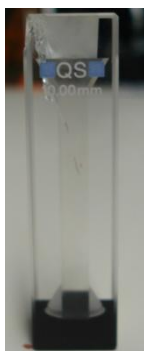


Figura 3.18 – Célula de absorvância

Como neste aparelho trabalhamos com fibra ótica, pode-se igualmente fazer uma eletroespectroscopia química e para tal recorreremos ao uso de uma sonda. O objetivo deste tipo de sondas é acompanhar a composição da solução que se pretende analisar à medida que se está a fazer igualmente uma análise eletroquímica.



Figura 3.19 – Sonda utilizada no decorrer do trabalho

Na ponta desta fibra ótica encontra-se um espelho. Esta sonda é ligada ao porta-células e quando se inicia o processo, a luz atravessa a fibra ótica da sonda até à sua ponta, onde essa luz é posteriormente refletida, voltando para trás. A ponta da sonda está imersa num frasco de vidro que contém a solução que se pretende analisar

3.2.1.2. Espetros

Os espectros de absorção são um conjunto das absorvâncias aos vários comprimentos de onda para um composto, absorvâncias essas que variam de substância para substância, sendo-lhes características. Se por exemplo, uma substância é verde, então deixa passar ou reflete a cor nesse comprimento de onda, absorvendo mais a luz na região do vermelho. Uma vez que diferentes substâncias têm diferentes padrões de absorção, a espectrofotometria permite-nos identificar substâncias com base no seu espectro. Permite igualmente quantificá-las, uma vez que a quantidade de luz absorvida está relacionada com a concentração da substância [57].

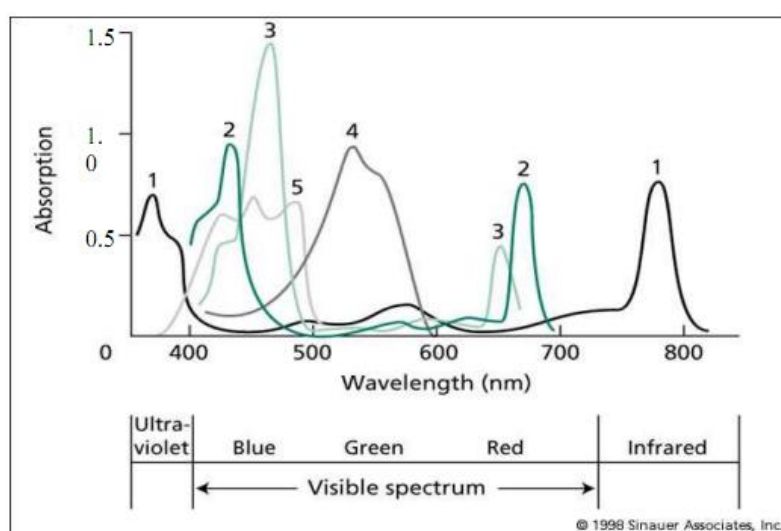


Figura 3.20 – Exemplo de espectros de absorção de diferentes substâncias. A substância 1 por exemplo, absorve pouco na região do visível, logo deve ser praticamente incolor para os nossos olhos [57]

3.3. SEM

O Microscópio Electrónico de Varrimento (SEM) permite a observação e caracterização de materiais heterogêneos orgânicos e inorgânicos numa escala nanométrica (nm) ou micrométrica (μm). A popularidade deste método é sustentada pela sua capacidade de obter imagens tridimensionais, tais como imagens de superfícies dos materiais. O SEM é usado principalmente na obtenção de imagens topográficas na gama de ampliação entre 10 e 20.000 vezes. A área da amostra a ser observada é irradiada com um feixe de eletrões que barre a área seleccionada, formando a imagem [56].

As propriedades dos materiais de engenharia são determinadas pelas suas microestruturas, isto é, pelos defeitos e constituintes microestruturais que eles contêm [56].

Algumas das dimensões desses defeitos estão descritos na tabela seguinte:

Tabela 3.2 – Dimensões médias (aproximadas) importantes em análise microestrutural [56]

Tamanho (Å)	Descrição
1-5	Distâncias inter-atômicas
1-5	Defeitos puntiformes (lacunas)
2-10	Espessura de contornos de grão, interfaces e falhas de empilhamento
>30	Espaçamento entre falhas de empilhamento
>30	Espaçamento entre discordâncias
>1000	Diâmetro de subgrão e de grão
>10	Diâmetro de fases (zonas) coerentes
>5	Zona onde ocorre segregação de soluto em defeitos cristalinos
10^3 - 10^8	Segregação em peças brutas de fundição

Em SEM um feixe de elétrões é emitido diretamente para a amostra, sendo detectados os elétrões refletidos pela superfície, obtendo-se uma imagem a 3 dimensões. Os elétrões dispersos pelo metal são recolhidos e ativam um monitor de visualização para produzir a imagem. Embora esta técnica apresente uma boa amplificação, apenas permite a visualização da superfície do objeto.

3.3.1. Procedimento

Estas análises foram feitas num Laboratório de Análises do Instituto Superior Técnico, por uma técnica especializada. As análises foram feitas no aparelho JEOL JSM-7001F – *Field Emission Scanning Electron Microscopy*.



Figura 3.21 – Microscópio Electrónico de Varrimento (SEM)

3.3.2. Análise Química dos Elementos

A análise química da pastilha de NaY:G foi feita no Laboratório de Análises do Instituto Superior Técnico com o intuito de determinar a quantidade total, com base mássica, de silício, grafite (carbono) e alumínio.

3.4. Reagentes e Soluções

Neste ponto, vou abordar os reagentes e as soluções utilizados durante a realização deste trabalho.

3.4.1. Reagentes

3.4.1.1. Acid Orange 7

Corante AO7, vulgarmente conhecido como Acid Orange 7 ou Orange II (CI 15510) é corante ácido monoazóico que é solúvel em água. A sua forma molecular é $C_{16}O_{11}N_2O_4SNa$ e apresenta a seguinte estrutura [57]:

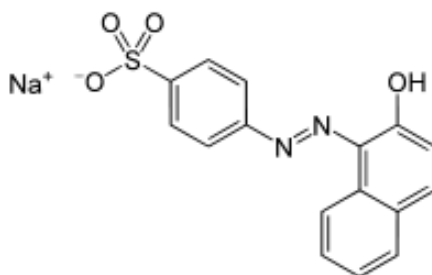


Figura 3.22 – Estrutura molecular do AO7 [57]

Tal como a figura acima mostra, o corante é um pó cor-de-laranja muito fino e compacto. Foi adquirido da Sigma com 85% de pureza, com o número CAS 633-96-5.



Figura 3.23 – Corante AO7 utilizado durante a realização deste trabalho experimental

O corante AO7 apresenta como principais características:

Tabela 3.3 – Principais características do corante AO7 [57]

Massa molar (g/mol)	Ponto Fusão (°C)	Solubilidade em água (g/l)
350.3	164	116 (a 30°C)

3.4.1.2. Ácido Sulfanílico

O ácido sulfanílico é um sólido cristalino incolor produzido por sulfonação da anilina. A sua fórmula molecular é $C_6H_7NO_3S$ e apresenta a seguinte estrutura [57]:

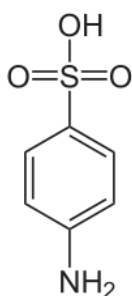


Figura 3.24 – Estrutura molecular do ácido sulfanílico

Foi adquirido da Sigma-Aldrich e o seu número CAS é 121-57-3.



Figura 3.25 – Embalagem do ácido sulfanílico utilizado durante o trabalho experimental

As suas principais características estão apresentadas na tabela seguinte:

Tabela 3.4 – Principais características do ácido sulfanílico [57]

Massa molar (g/mol)	Ponto Fusão (°C)	Solubilidade em água (g/l)
173.19	288	>20

3.4.1.3. 1-amino-2-naftol

O 1-amino-2-naftol hydrochloride pode apresentar-se sob a forma de pó ou cristais, assim como apresentar diferentes cores que vão do branco ao cinzento, passando pelo castanho ao roxo. A sua fórmula molecular é $C_{10}H_9NO$ [63,64].

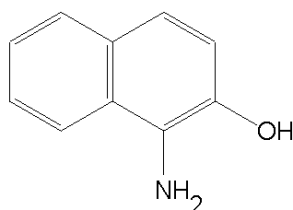


Figura 3.26 – Fórmula molecular do 1-amino-2-naftol [57]

Este composto foi adquirido da Aldrich (90%) e tem o seguinte número CAS 1198-27-2.

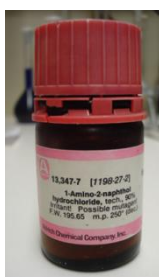


Figura 3.27 – Composto 1-amino-2-naftol utilizado durante o trabalho experimental

O 1-amino-2-naftol tem como principais características, as que se encontram presentes na seguinte tabela:

Tabela 3.5 – Principais características do 1-amino-2naftol [57]

Massa molar (g/mol)	Ponto Fusão (°C)	Solubilidade em água (g/l)
159.19	250	na

3.4.2. Soluções

3.4.2.1. Solução Tampão

A solução eletrolítica é o meio que está no interior da célula eletroquímica entre os outros eléctrodos. Consiste num solvente com uma elevada concentração de sais ionizados para garantir uma boa condutividade iónica à solução. [50].

Utilizou-se para os ensaios eletroquímicos uma solução tampão acetato sódio de modo a se garantir um pH=5 e o acetato de sódio a partir da qual foi preparada foi adquirido da Merck.

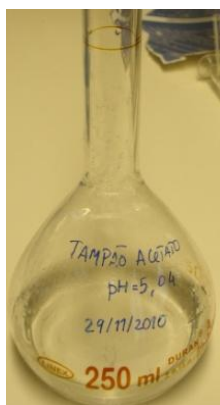


Figura 3.28 – Solução tampão acetato de sódio a pH=5

3.4.2.2. Solução Padrão

Para os ensaios experimentais da espectroscopia, foi utilizada como solução padrão, uma solução de corante AO7, de ácido sulfanílico e de 1-amino-naftol a 50 ppm

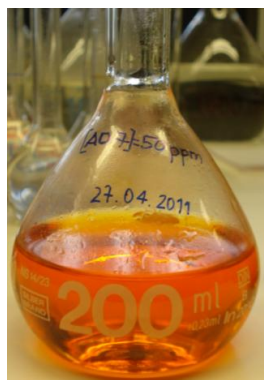


Figura 3.29 – Exemplo de solução de corante AO7 preparada a 50 ppm

Para os seguintes ensaios, foram feitas diversas diluições do corante AO7, do ácido sulfanílico e do 1-amino-naftol, a partir da solução-mãe (solução padrão). Foram feitas diluições para 35 ppm, 25 ppm, 15 ppm, 10 ppm e 5ppm



Figura 3.30 – Exemplo das diluições feitas para o composto AO7

4. Resultados e Discussão

Este capítulo teve como base num trabalho já publicado:

- R.Romana, L. Davies, C. Antunes, S. Martins, I. Fonseca, A.Coelho, F.Lemos, M.A.Lemos, Development of Microporous-Based Electrochemical Sensors for Environmental Applications – Detection of AO7 [63]

4.1. Resultados Obtidos na Eletroquímica

Depois de recolhidos os dados experimentais, procedeu-se ao seu estudo e interpretação utilizando metodologias que se encontram na bibliografia [58,59,60,61,62]. Neste capítulo, vão ser representados os diferentes voltamogramas obtidos, consoante as condições experimentais que foram sendo aplicadas ao longo deste trabalho.

4.1.1. Solução Tampão e Eléktrodos de Trabalho

Com o objetivo de identificar as condições experimentais mais adequadas à análise eletroquímica do corante AO7, otimizaram-se vários parâmetros, utilizando como padrão tampão acetato pH=5. Os parâmetros avaliados foram: o eléctrodo de trabalho e as condições eletroquímicas.

4.1.1.1. Otimização das condições experimentais

Para avaliar qual o tipo de eléctrodo mais adequado foram efetuados ensaios com vários eléctrodos, nomeadamente, eléctrodo de platina com diferentes diâmetros, assim como um eléctrodo de carbono vítreo.

Nas figuras seguintes, apresentar-se-ão os vários voltamogramas para a solução padrão, consoante o eléctrodo aplicado assim como as condições utilizadas.

Para a realização destes ensaios, foram utilizados 3 eléctrodos diferentes, um de carbono vítreo com diâmetro, $d=3\text{mm}$, e dois eléctrodos de platina com diâmetros diferentes, um com $d=1\text{mm}$ e outro com $d=2\text{mm}$.

Estes ensaios foram igualmente realizados a uma velocidade de varrimento de 50 mV/s e com início para as reduções

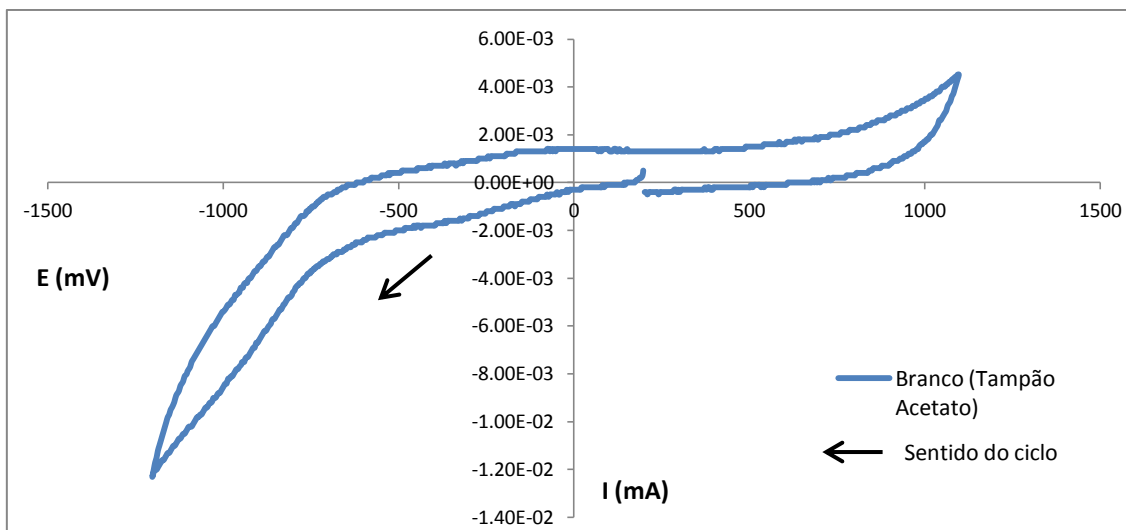


Gráfico 4.1 - Voltamograma relativo ao tampão acetato pH=5 utilizando eléttrodo de carbono vítreo

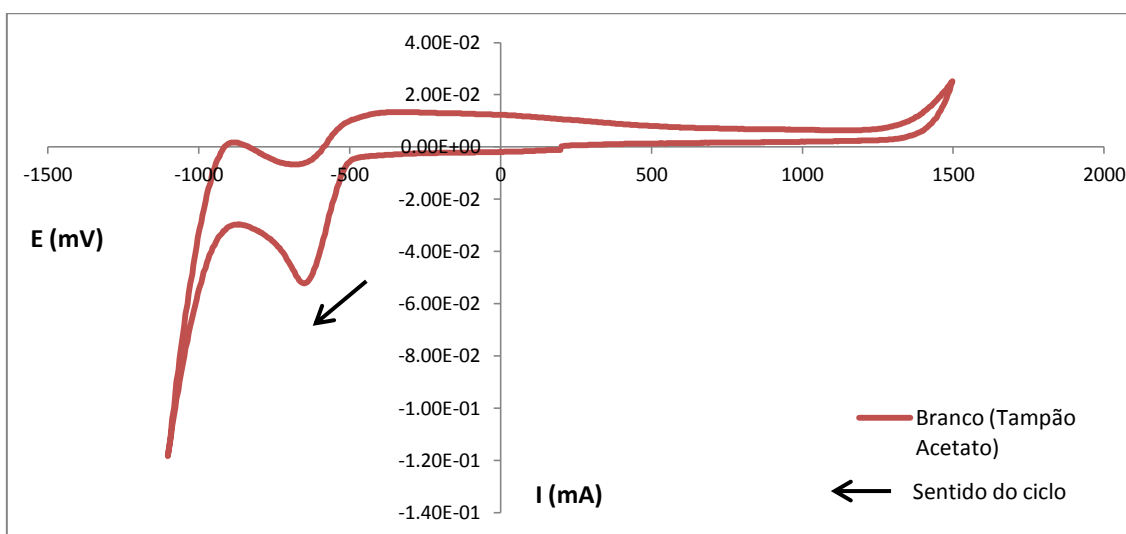


Gráfico 4.2 - Voltamograma relativo ao tampão acetato pH=5 utilizando eléttrodo de platina de $d=1\text{mm}$

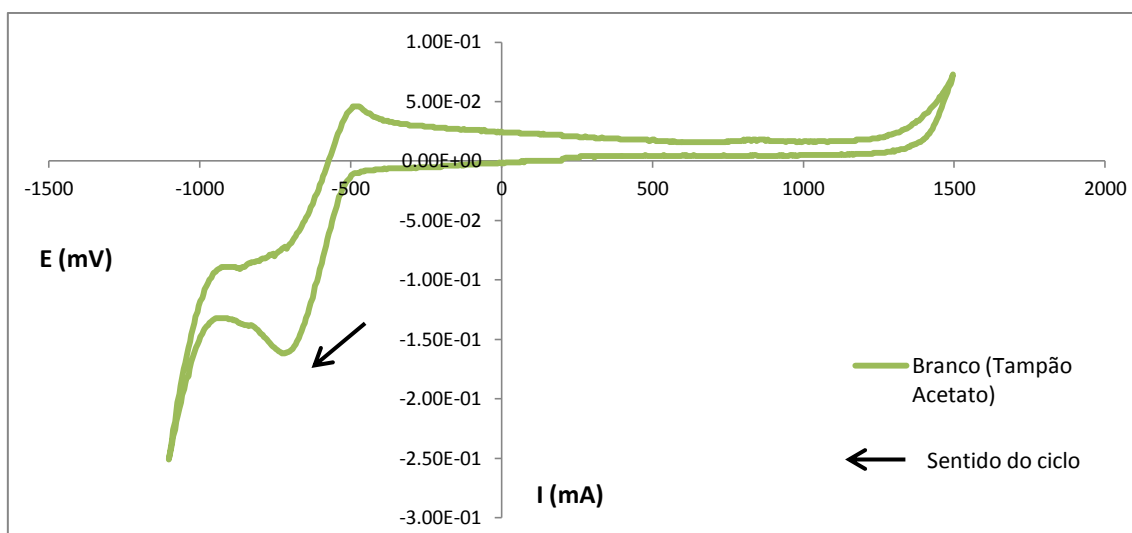


Gráfico 4.3 - Voltamograma relativo ao tampão acetato pH=5 utilizando eléctrodo de platina de d=2mm

Como se pode verificar pela Gráfico 4.2 e Gráfico 4.3., na voltametria cíclica surge um pico de redução aquando da utilização de um eléctrodo de platina, situação que não se verifica quando se utiliza o eléctrodo de carbono vítreo.

O que de facto se verifica é que existe uma sobretensão, que é mais baixa em platina e, como tal, é possível ver o pico de redução, provavelmente de H^+ , em tampão acetato. Em carbono vítreo, esta sobretensão é mais alta e como tal, a redução não é visível. Durante o processo eletroquímico com eléctrodo de platina era visível a libertação de bolhinhas de gás, provavelmente devido à libertação de H_2 .

Quando o voltamograma é feito a começar paras as oxidações, os resultados obtidos para os eléctrodos de platina são idênticos.

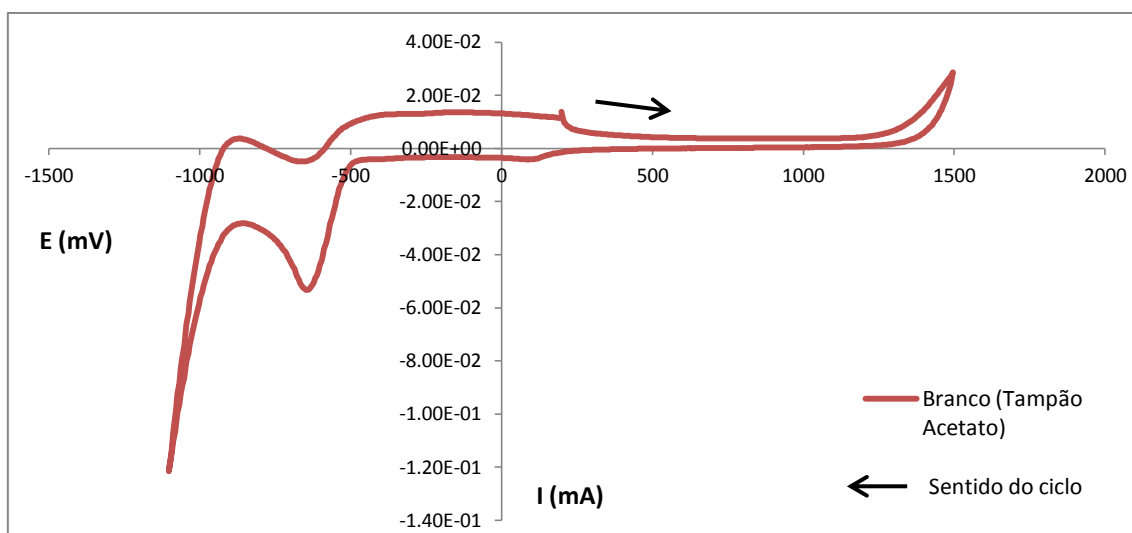


Gráfico 4.4 - Voltamograma relativo ao tampão acetato pH=5 utilizando eléctrodo de platina de d=1mm

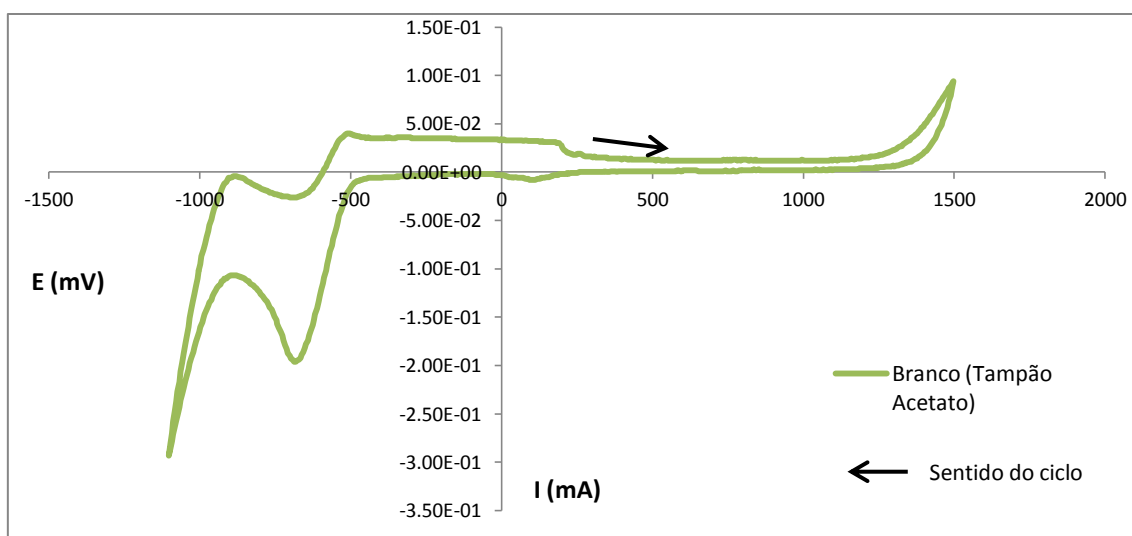


Gráfico 4.5 - Voltamograma relativo ao tampão acetato pH=5 utilizando eléctrodo de platina de d=2mm

Como se pode observar, o eléctrodo de carbono vítreo, será o eléctrodo mais recomendável, principalmente devido ao facto de surgir um pico de redução só na presença do tampão acetato aquando da utilização dos eléctrodos de platina. Um possível problema na utilização do eléctrodo de carbono vítreo está relacionada com a tendência de adsorção das substâncias orgânicas na sua superfície. Por estas razões, utilizar-se-á o eléctrodo de carbono vítreo nos estudos seguintes, aplicando-se um procedimento de limpeza ao eléctrodo entre cada medição.

Foi igualmente feito este estudo anterior, para uma solução de eletrólito diferente. Neste caso, foi uma solução de KCl/H₂O 0,2M. Os voltamogramas seguintes apresentam os resultados obtidos com esta solução tampão para os diferentes eléctrodos

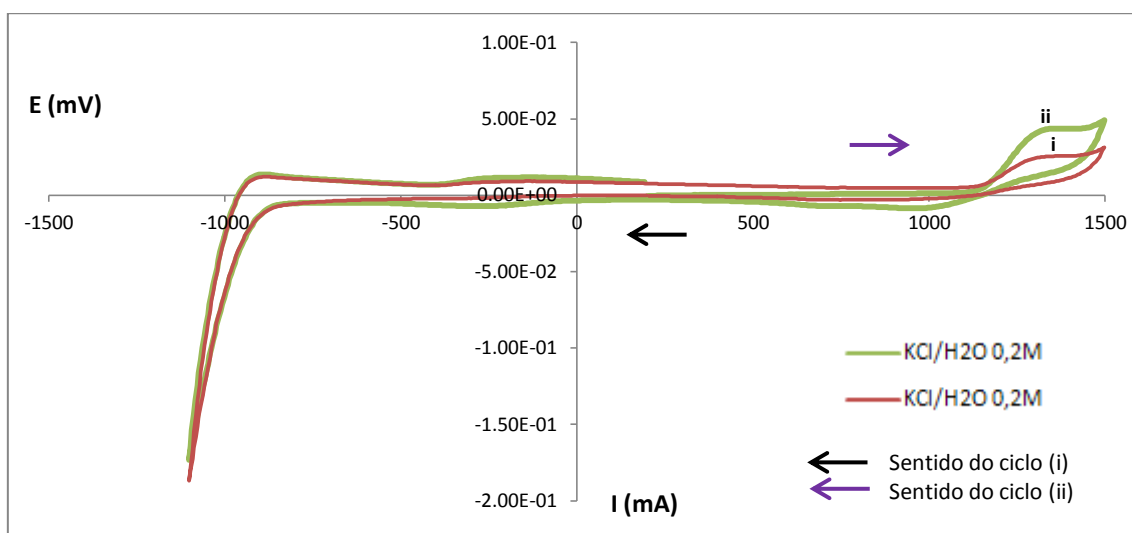


Gráfico 4.6 - Voltamograma relativo à solução KCl/H₂O para as utilizando eléttrodo platina d= 1 mm i) reduções, ii) oxidações

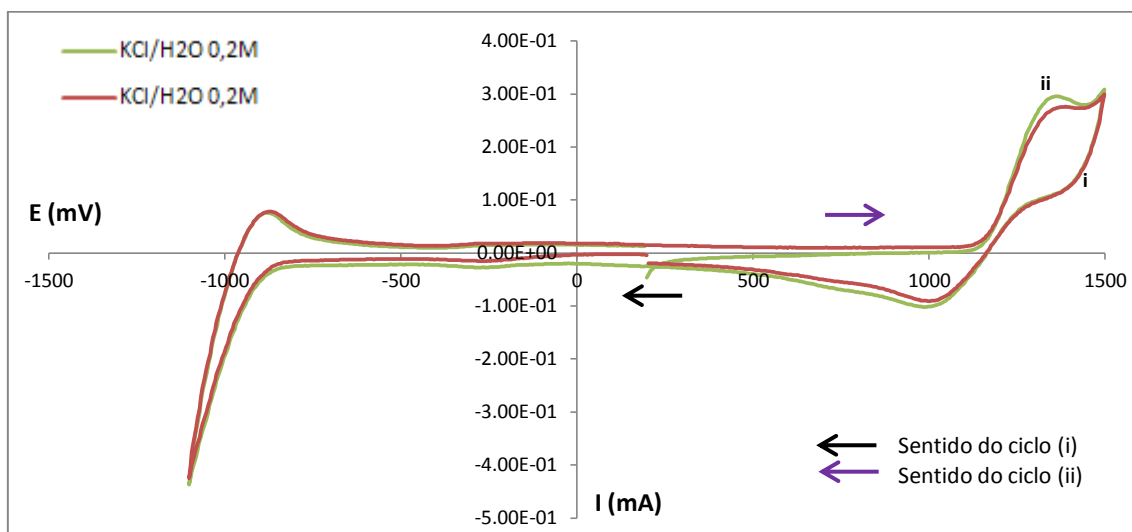


Gráfico 4.7 - Voltamograma relativo à solução KCl/H₂O para as reduções utilizando eléttrodo platina d= 2 mm i) reduções, ii) oxidações

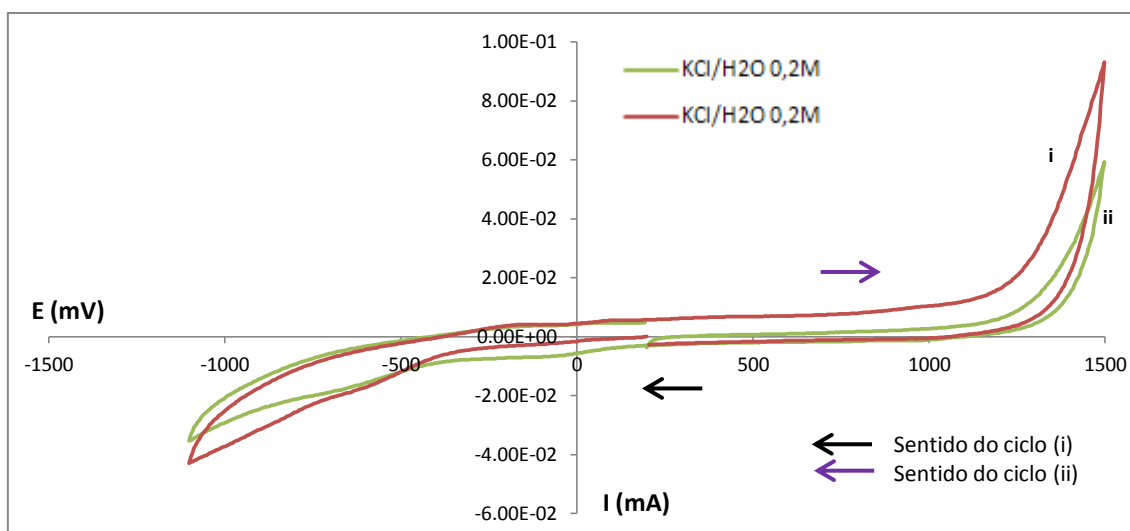


Gráfico 4.8 - Voltamograma relativo à solução KCl/H₂O para as reduções utilizando eletrodo carbono vítreo i) reduções, ii) oxidações

Através dos ensaios de uma solução KCl/H₂O 0,2M, podemos confirmar que o eletrodo de carbono vítreo é de facto o eletrodo mais adequado para a continuação deste trabalho uma vez que não apresenta picos devidos a materiais contidos na solução de eletrólito.

4.1.2. Acid Orange 7 (AO7)

Na avaliação do comportamento eletroquímico por voltametria cíclica, através de um voltamograma pode-se adquirir um número variado de informações do composto a analisar. A forma do voltamograma está relacionada com a propensão do composto ou amostra para doar ou receber eletrões e depende, como tal, da combinação de dois fatores: o potencial de oxidação e da constante cinética heterogénea associada ao processo de transferência eletrónica. O valor do potencial de oxidação, E_p^{Ox} , reflete o poder redutor específico de um determinado composto.

4.1.2.1. Comportamento Eletroquímico do AO7 em solução tampão pH=5

A estrutura característica do AO7 permite que seja possível a sua determinação voltamétrica.

Quando adicionamos 10 mg de corante AO7 à solução tampão de acetato, utilizando o eletrodo de carbono vítreo, a velocidade de varrimento do 50 mV/s e começando os ensaios para as reduções, obtemos o seguinte voltamograma.

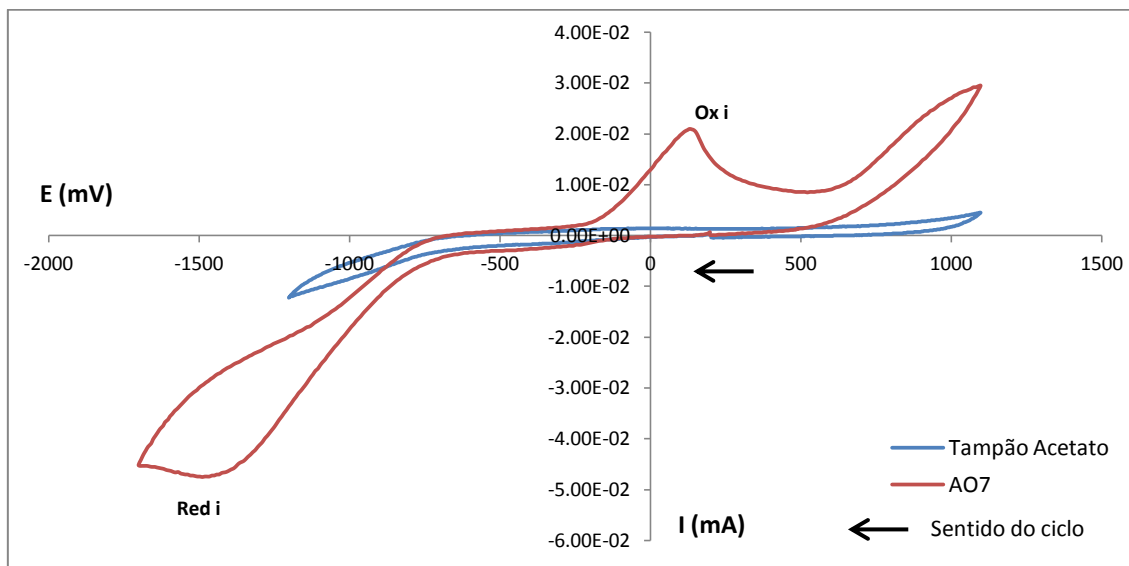


Gráfico 4.9 - Voltamograma para as reduções utilizando eletrodo carbono vítreo com adição de 10mg de corante AO7

O corante AO7 apresenta uma onda catódica irreversível a E_p (red i) = -1490 mV e uma onda anódica, também irreversível, a E_p (ox i) = 130 mV.

Quando repetimos o ensaio anterior, o comportamento do voltamograma cíclico ao longo de dois ciclos de varrimentos consecutivos, obtém-se:

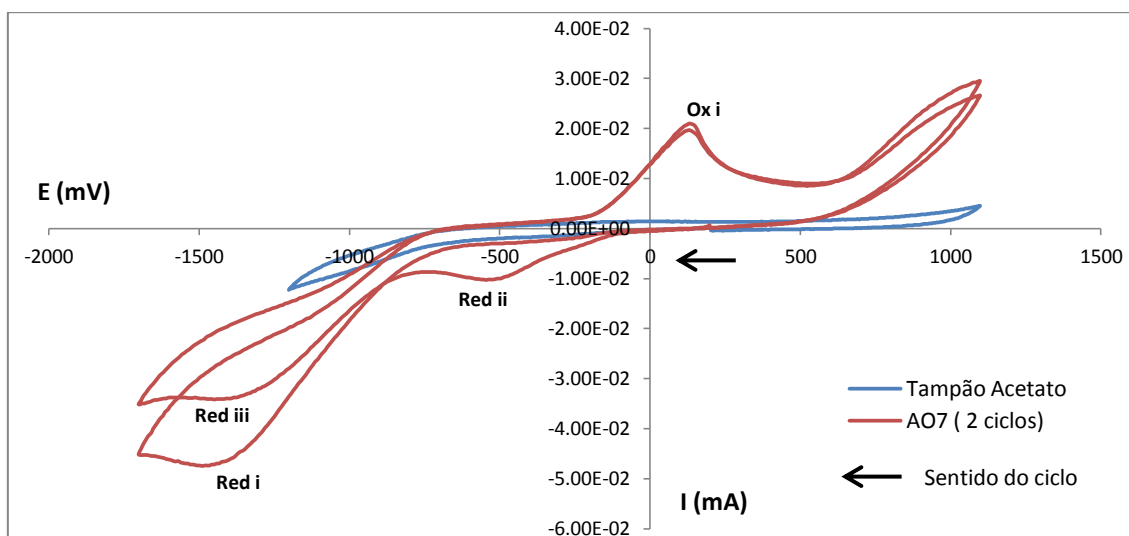


Gráfico 4.10 - Voltamograma para as reduções utilizando eletrodo carbono vítreo para 2 ciclos de varrimento consecutivos.

Quando é feito um segundo varrimento consecutivo, surge um novo pico de redução, além do que se denota que a intensidade da onda catódica diminui neste segundo varrimento. A diminuição de intensidade verificada no Gráfico 4.10 é normal (corresponde a dois ciclos de varrimento consecutivos, sem efetuar qualquer renovação do líquido junto ao eléctrodo e sem limpeza ao eléctrodo de carbono vítreo) e não implica que haja adsorção, apenas há depleção da espécie junto do eléctrodo. O voltamograma do corante AO7 apresenta, portanto, duas ondas catódicas irreversíveis a $E_p(\text{red ii}) = -546 \text{ mV}$ e $E_p(\text{red iii}) = -1450 \text{ mV}$, sendo que o pico ao potencial menos negativo deve poder ser atribuído a produtos da redução e/ou oxidação do AO7 que ocorreu no primeiro ciclo.

Verificamos que o pico semi-reversível **red ii** não aparece no primeiro varrimento, facto que é coincidente com o que se encontra escrito na literatura. Podemos igualmente verificar que o primeiro pico de oxidação (**ox i**) é produto do pico de redução (**i**), dado que não foi observado num ciclo iniciado pelas oxidações, como se mostra abaixo.

Quando repetimos o mesmo ensaio, utilizando o eléctrodo de carbono vítreo, a velocidade de varrimento do 50 mV/s mas começando os ensaios para as oxidações e fazendo dois varrimentos consecutivos, obtemos o seguinte voltamograma.

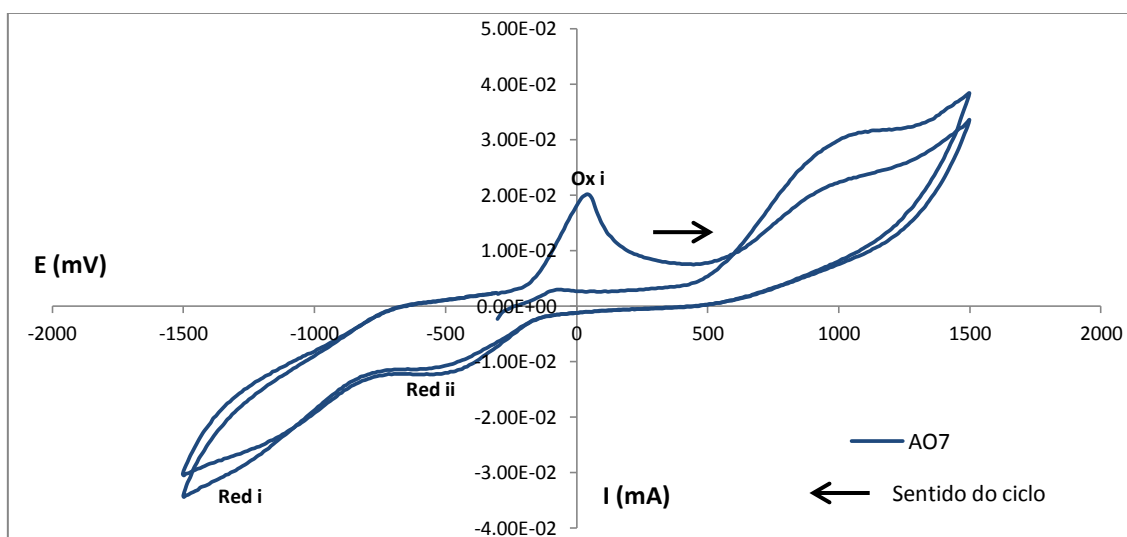


Gráfico 4.11 - Voltamograma para as oxidações utilizando eléctrodo carbono vítreo com adição de 10 mg de corante AO7, para dois ciclos consecutivos.

Quando a voltametria cíclica ocorre para o lado das oxidações, verificamos que o AO7 apresenta um pico de oxidação bem definido à volta de 110 mV , aqui bem visível dado que o varrimento de potencial chegou aos 1500 mV . No resto do voltamograma o comportamento é idêntico ao já antes verificado. Nesta situação, o corante AO7 apresenta ondas irreversíveis a $E_p(\text{Ox ii}) = 1102 \text{ mV}$, $E_p(\text{red ii}) = -608 \text{ mV}$, $E_p(\text{ox i}) = 40 \text{ mV}$.

4.1.2.2. Comportamento eletroquímico do AO7 em solução tampão KCl/H₂O 0,2M

Quando fazemos o estudo do comportamento do corante AO7, adicionando 10 mg do mesmo, mas a uma solução de KCl/H₂O 0,2M e a uma velocidade de varrimento de 50 mV/s, obtemos o seguinte voltamograma iniciado para as reduções.

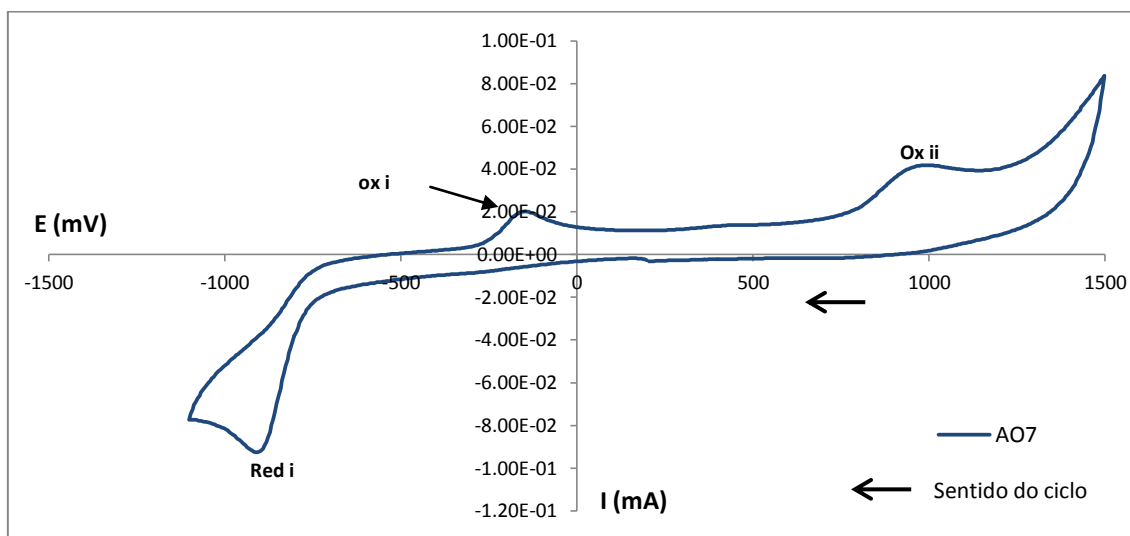


Gráfico 4.12 - Voltamograma para as reduções utilizando eletrodo carbono vítreo com adição de 10 mg de corante AO7 numa solução KCl/H₂O 0,2M.

A uma velocidade de varrimento de 50 mV/s, o composto AO7 é reduzido electroquimicamente, e, no varrimento anódico subsequente, o mesmo sofre duas oxidações, sendo como tal, visível, dois picos de oxidação. O corante AO7 apresenta, então, uma onda catódica irreversível a $E_p(\text{Red i}) = -910$ mV e anódicas a $E_p(\text{Ox i}) = -146$ mV, $E_p(\text{Ox ii}) = 991$ mV, num esquema semelhante ao que se tinha observado em tampão acetato.

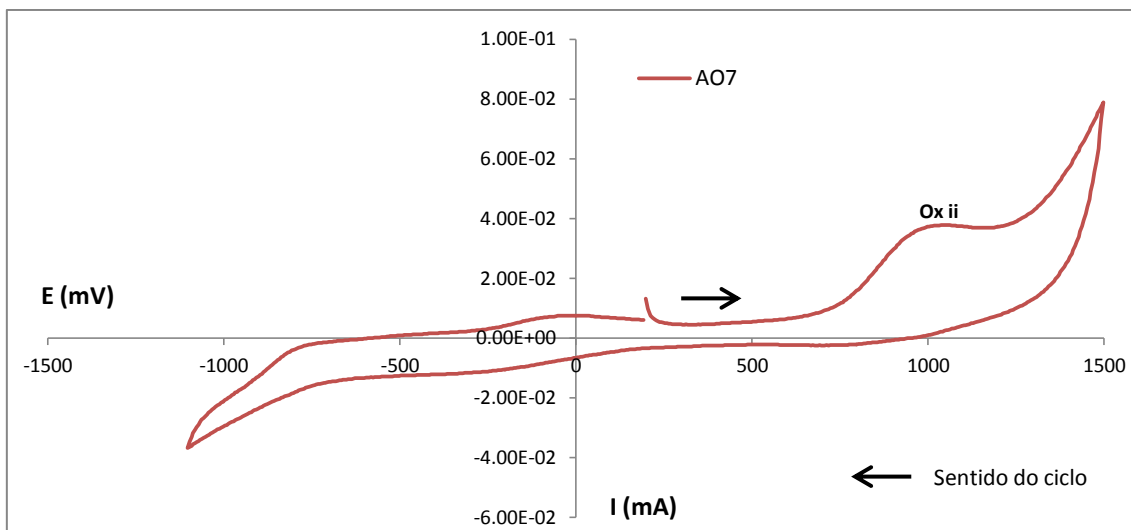


Gráfico 4.13 - Voltamograma para as oxidações utilizando eletrodo carbono vítreo com adição de 10 mg de corante AO7 numa solução KCl/H₂O 0,2M.

Quando são reproduzidas as mesmas condições que o ensaio anterior, mas começando a voltametria cíclica para as oxidações, verificamos o corante AO7 imediatamente oxidado após o início do ciclo, não se tendo observado a redução. Como tal, corante AO7 apresenta apenas uma onda irreversível a $E_p(\text{Ox ii}) = 1050 \text{ mV}$.

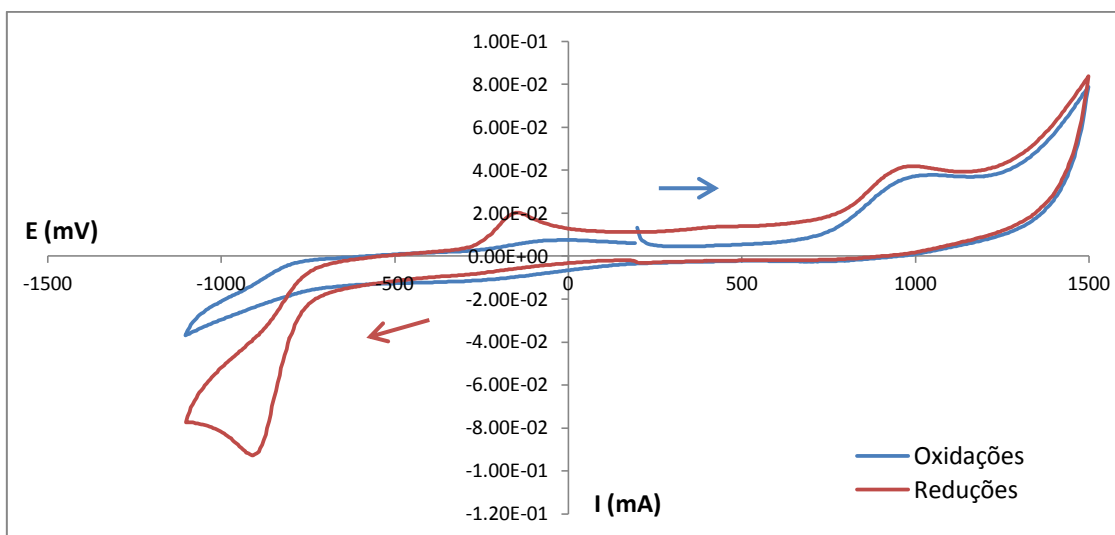


Gráfico 4.14 - Comparação dos voltamogramas de oxidação e redução para o corante AO7 numa solução KCl/H₂O 0,2M a uma velocidade de varrimento de 50 mV/s.

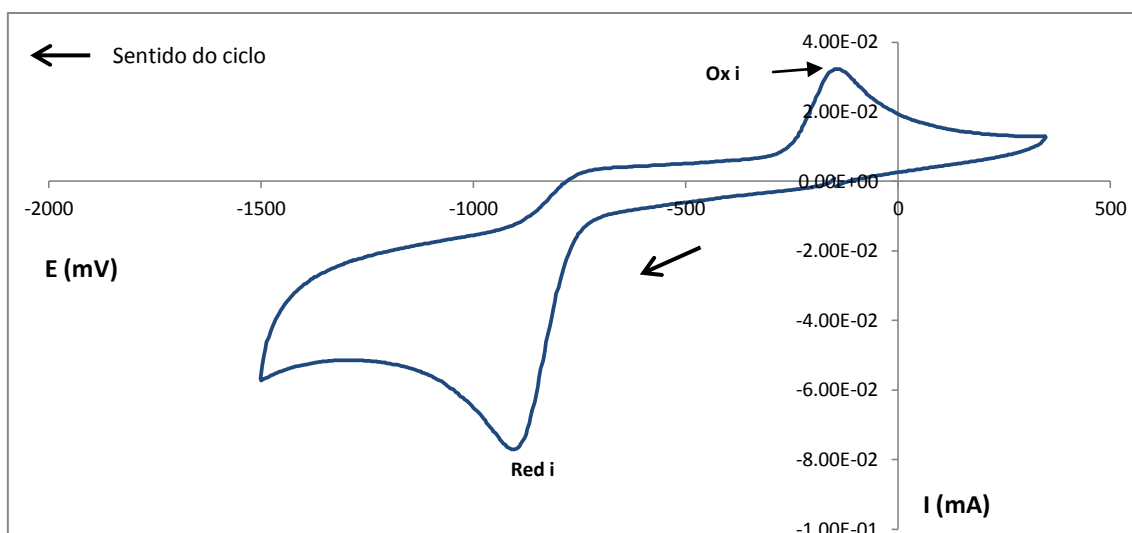


Gráfico 4.15 - Voltamograma para as reduções utilizando elétrodo carbono vítreo com adição de 10mg de corante AO7 numa solução KCl/H₂O 0,2M aplicado a diferentes limites de potencial

Quando é feito um voltamograma cíclico ao corante AO7 a começar para as reduções, mas alterando os limites de potencial, impondo um limite abaixo dos 500 mV, verificamos num primeiro instante a redução do composto AO7, logo seguindo por uma oxidação. Os potenciais para estes picos são $E_p(\text{Red i}) = -907 \text{ mV}$, $E_p(\text{Ox i}) = -145 \text{ mV}$.

No entanto, quando foi imposto um novo limite de potencial, começando a 0V para as reduções, aplicando as mesmas condições experimentais anteriores, obtemos o seguinte voltamograma

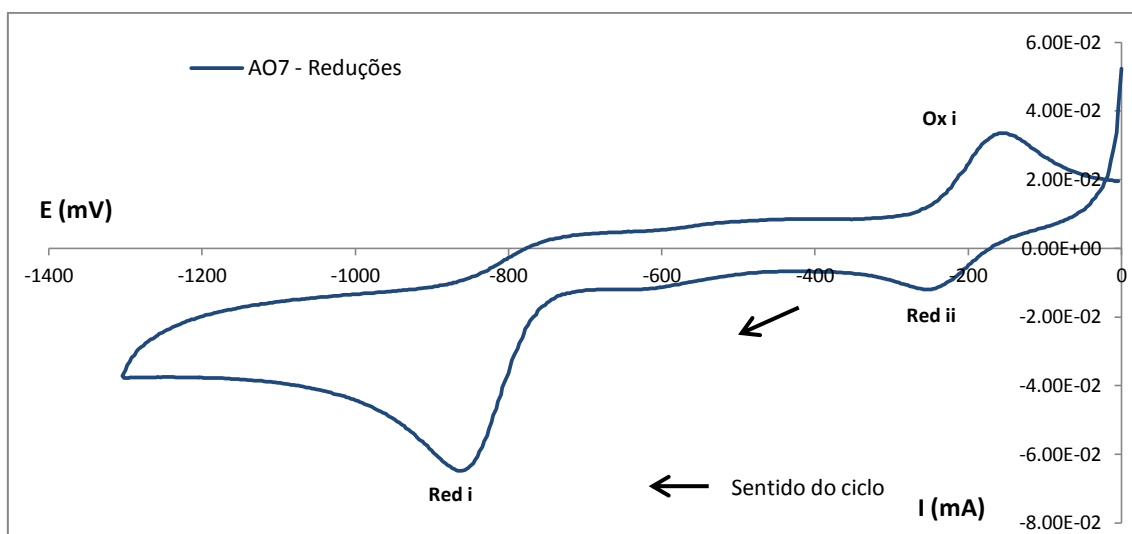


Gráfico 4.16 - Voltamograma para as reduções utilizando elétrodo carbono vítreo com adição de 10mg de corante AO7 numa solução KCl/H₂O 0,2M aplicado a diferentes limites de potencial

Especificamente, neste ensaio, é possível verificar de facto que o composto começa a reduzir-se inicialmente, surgindo os dois picos de redução, e um pico de oxidação no varrimento anódico inverso. O composto apresentou os seguintes potenciais, E_p (red ii) = -252 mV, E_p (red i) = -864 mV, E_p (ox i) = -156 mV. Embora as ondas eletroquímicas (red ii) e (ox i) pareçam corresponder a um par reversível, de acordo com a bibliografia correspondem a espécies diferentes, o que é compatível com as observações nos voltamogramas anteriores.

No entanto, nos futuros ensaios de voltametria cíclica, o tampão que vai ser usado, será o tampão acetato pH=5, sendo que o eletrólito KCl/H₂O 0,2M será preferencialmente utilizado na eletrólise do composto. Esta escolha deve-se ao facto de ser importante durante a voltametria cíclica manter o grau de protonação do AO7 constante.

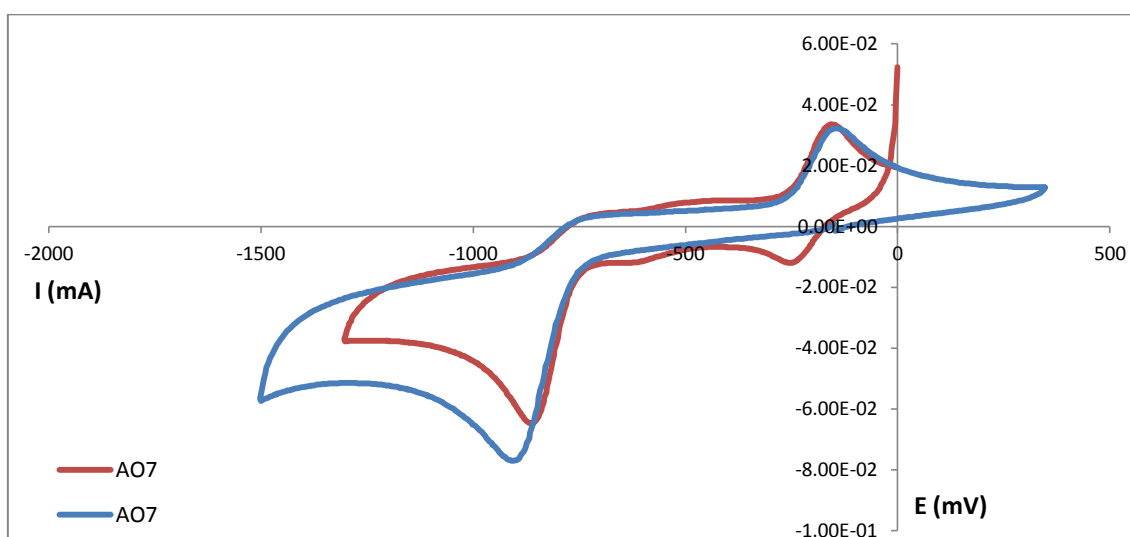
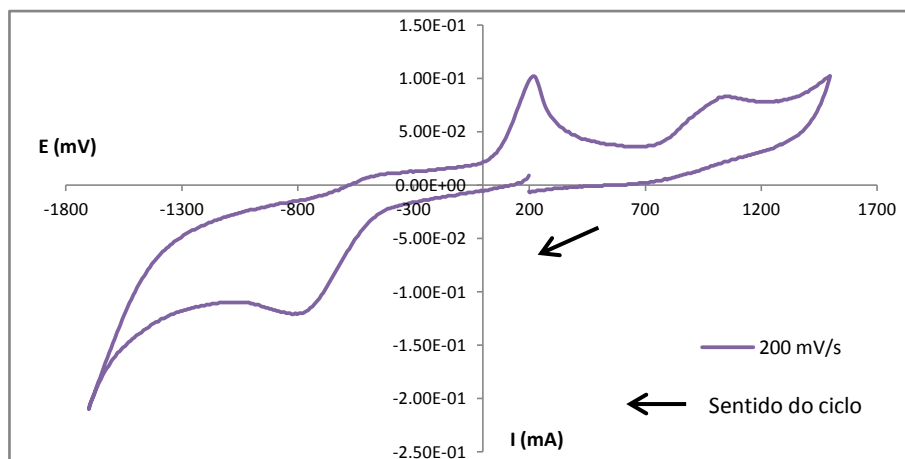
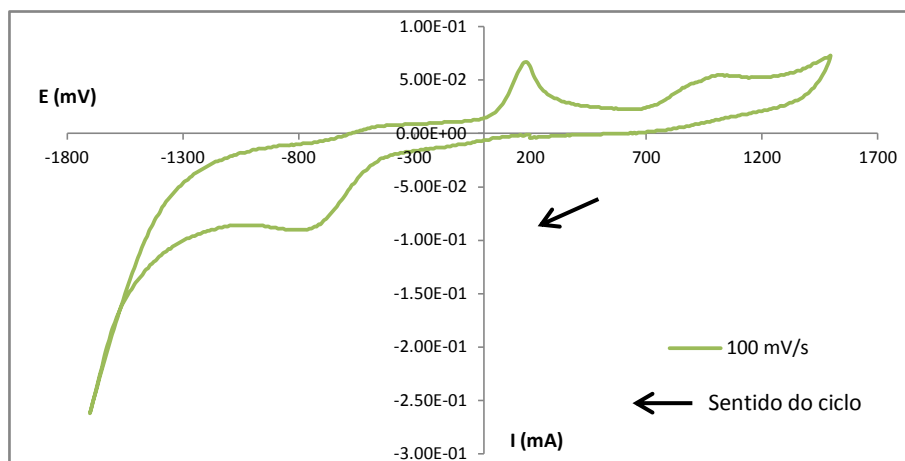
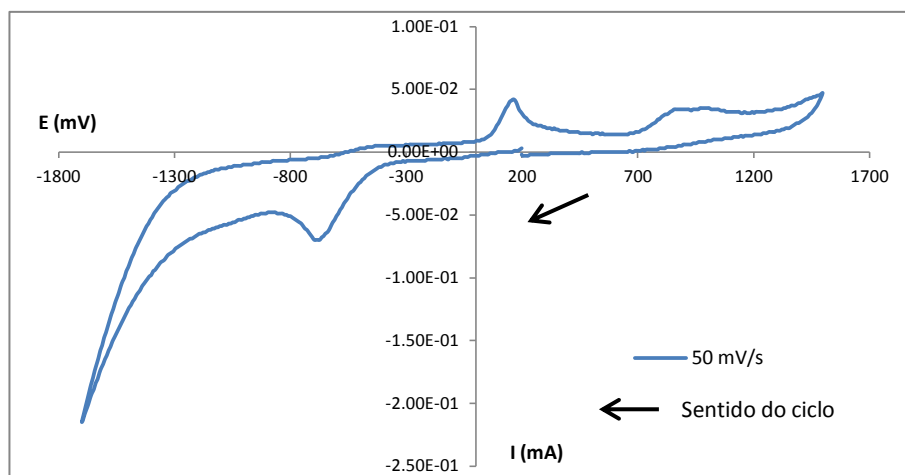
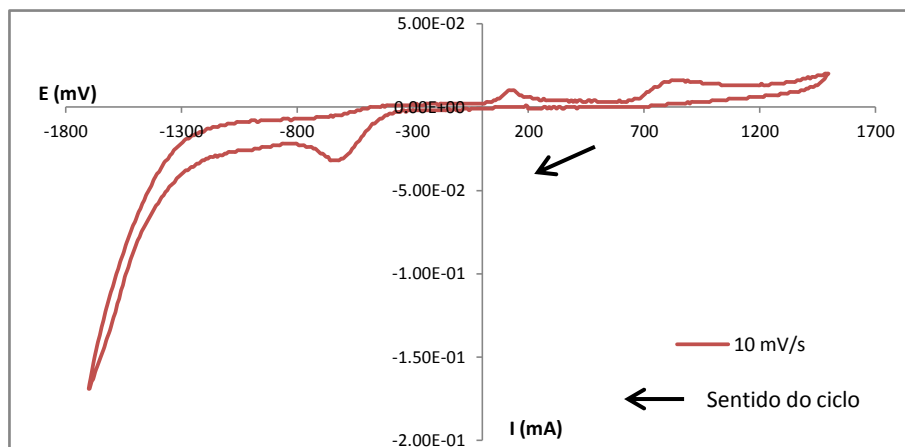


Gráfico 4.17 - Comparação dos voltamogramas para o corante AO7 numa solução KCl/H₂O 0,2M a uma velocidade de varrimento de 50 mV/s, aplicados a diferentes limites de potencial.

4.1.2.3. Comportamento eletroquímico do AO7 a diferentes velocidades de varrimento

Neste ponto, vai ser estudado em que modo as velocidades de varrimento afetam a voltametria cíclica do composto AO7 para uma adição de 10 mg do mesmo a uma solução tampão acetato pH=5. Deve-se ter em conta, que antes de qualquer mudança na velocidade de varrimento, o eléctrodo utilizado foi sempre limpo.



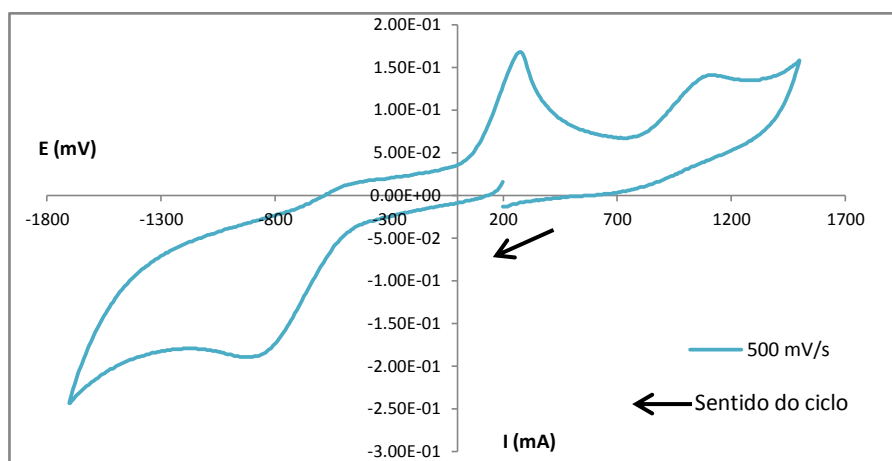
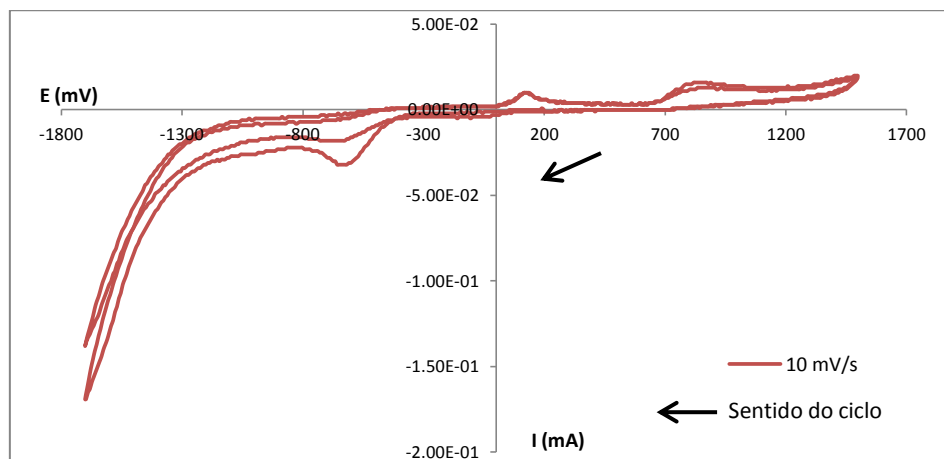
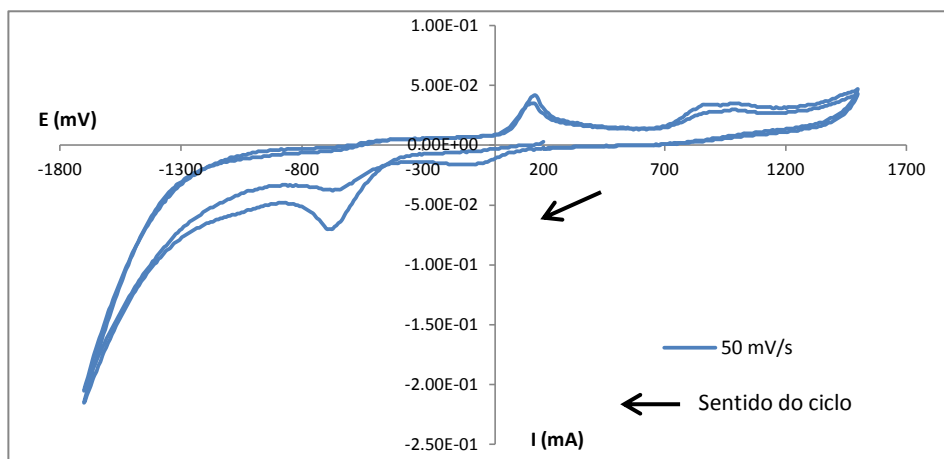


Gráfico 4.18 - Voltamogramas para as reduções utilizando eléttrodo carbono vítreo com adição de corante AO7 numa solução tampão acetato, para diferentes velocidades de varrimento



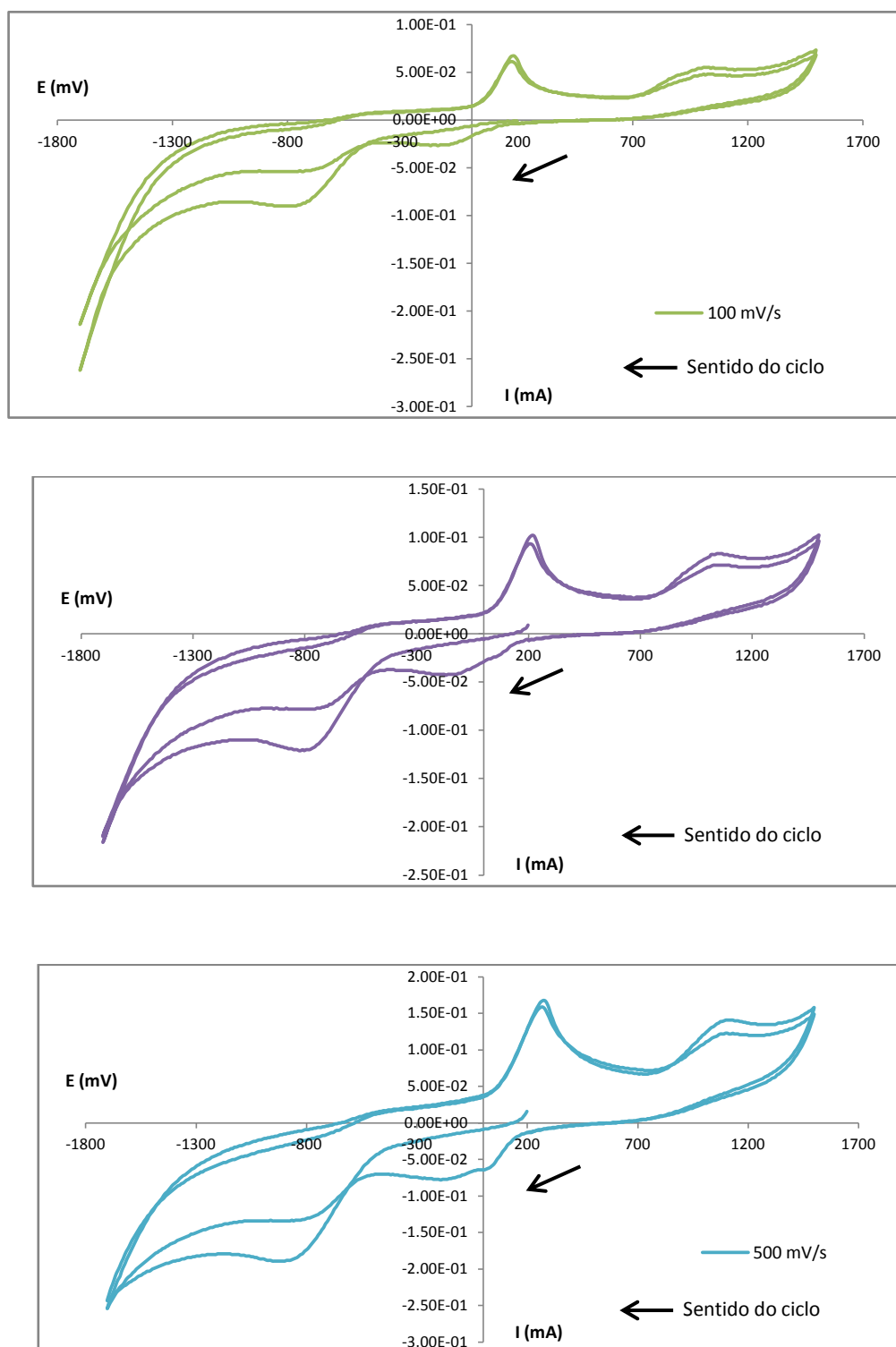


Gráfico 4.19 - Voltamogramas para as reduções utilizando eléctrodo carbono vítreo com adição de corante AO7 numa solução tampão acetato, para diferentes velocidades de varrimento e 2 ciclos consecutivos

Através de todos estes ensaios, é possível verificar que a velocidade de varrimento é um fator que influencia a voltametria cíclica do AO7. Verifica-se de facto que à medida que se vai aumentando a velocidade de varrimento, a intensidade relativa do pico de oxidação a cerca de 200 mV vai aumentando. Uma vez que já se tinha verificado que o mesmo se devia a um produto da redução que ocorre a cerca de -800 mV, pode concluir-se que se trata de um intermediário instável, pois desaparece quando o intervalo de tempo entre a sua geração a -800 mV e o voltamograma voltar a 200 mV vai aumentando.

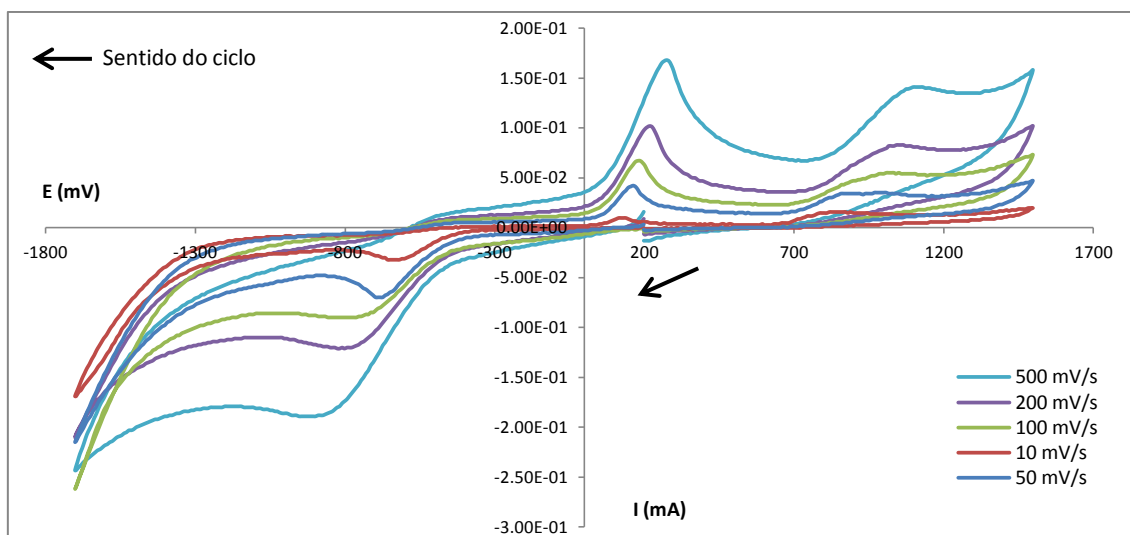
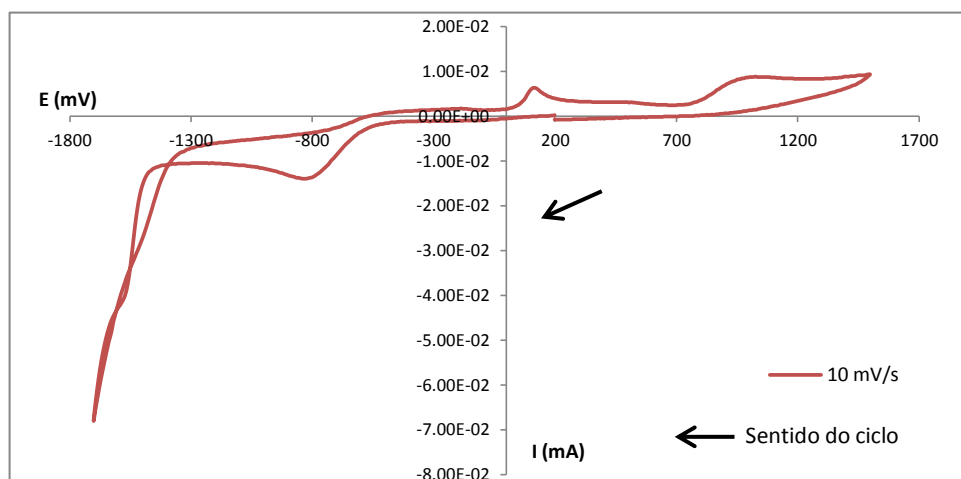
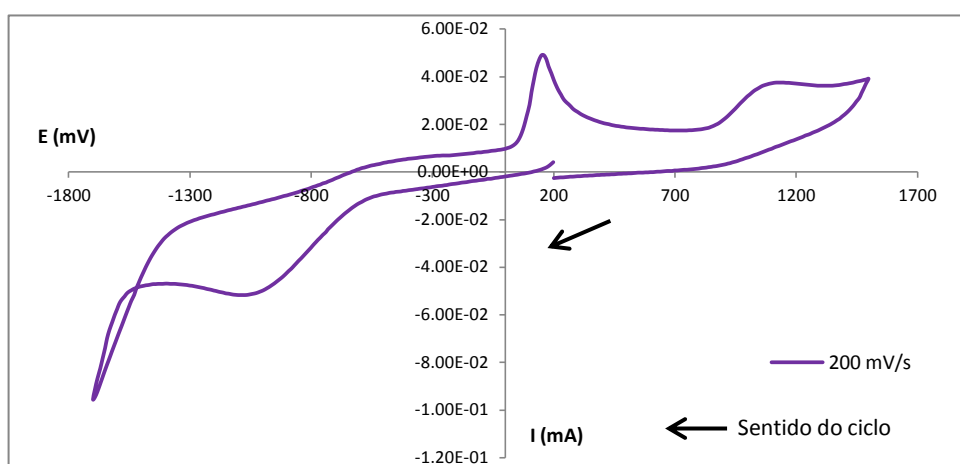
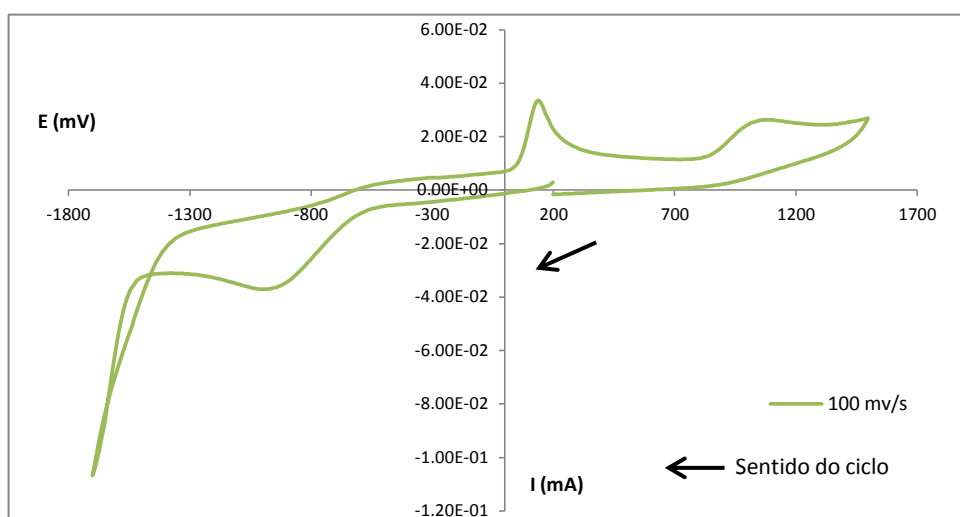
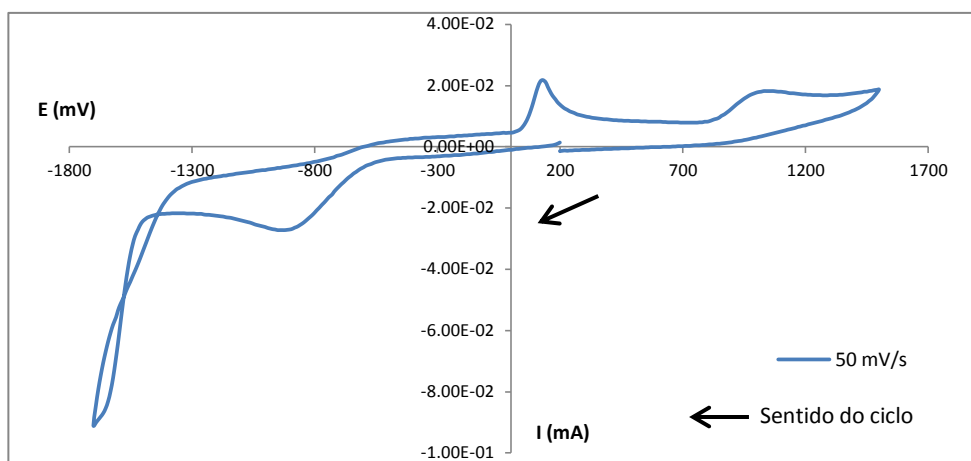


Gráfico 4.20 - Voltamograma para as reduções utilizando eléctrodo carbono vítreo com adição de 10mg de corante AO7 numa solução tampão acetato para um ciclo de varrimento

4.1.2.4. Comportamento eletroquímico a diferentes velocidades de varrimento, com redução da quantidade de AO7

Nestes ensaios a quantidade de AO7 foi reduzida a metade, ou seja, foi de 5 mg.





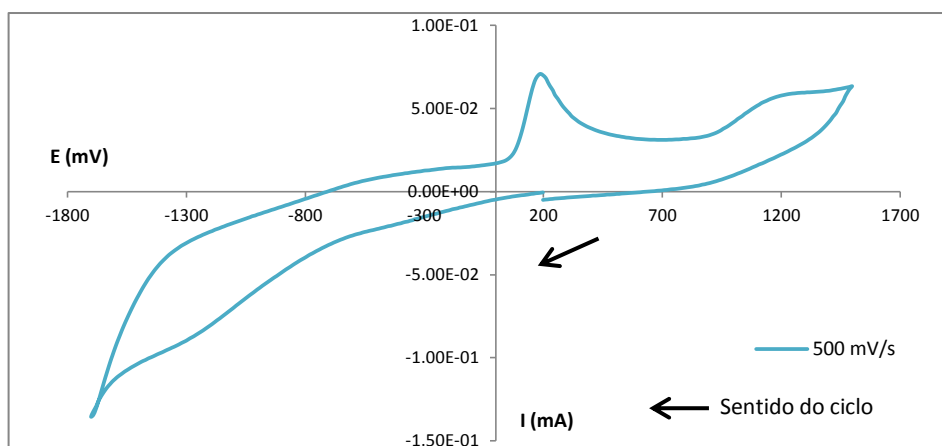
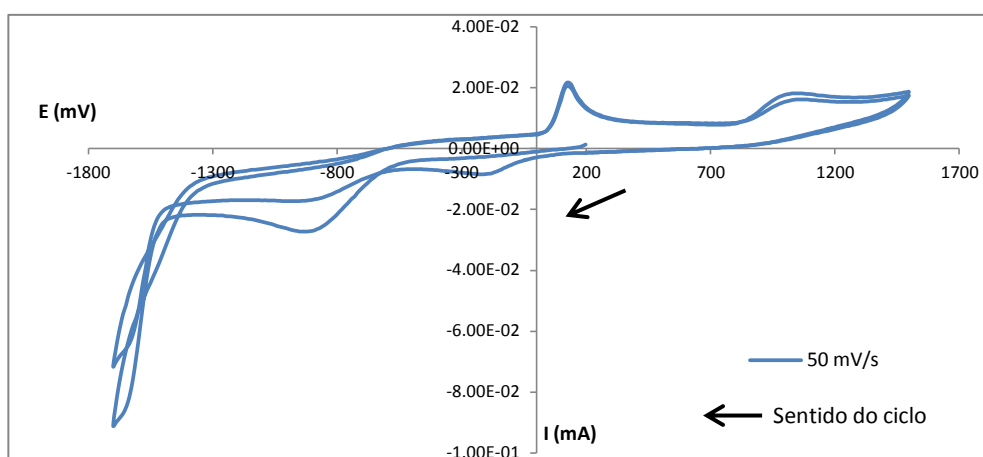
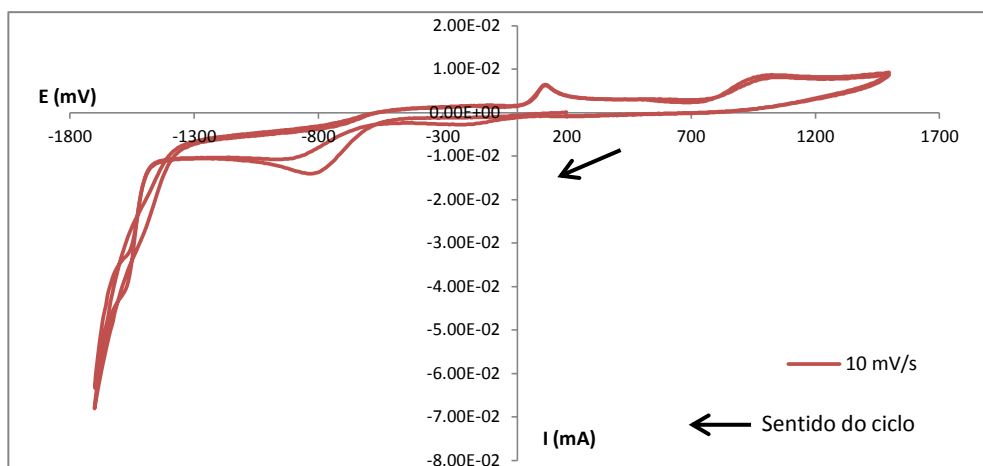


Gráfico 4.21 - Voltamogramas para as reduções utilizando eléttrodo carbono vítreo com adição de corante AO7 numa solução tampão acetato, para diferentes velocidades de varrimento



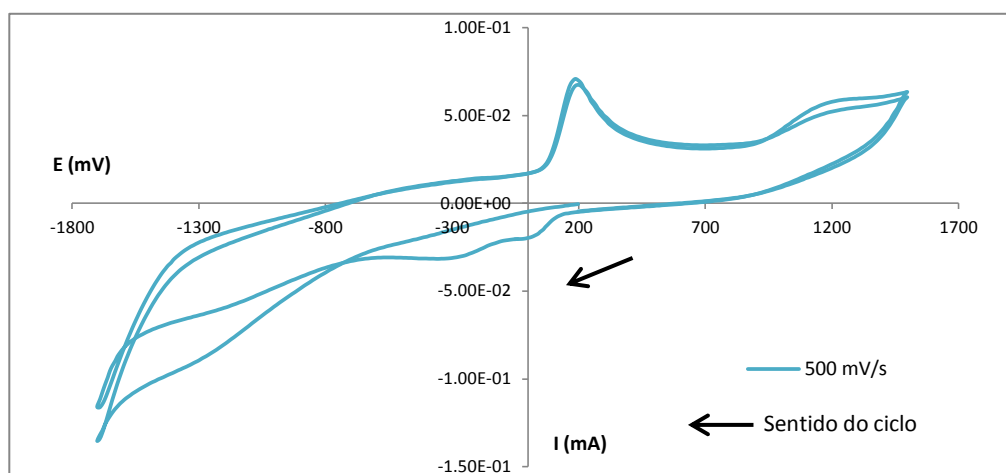
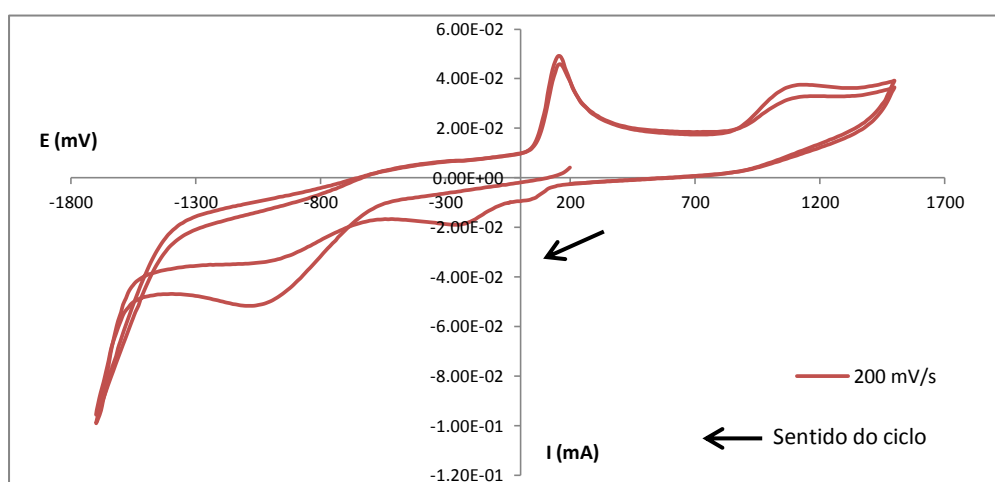
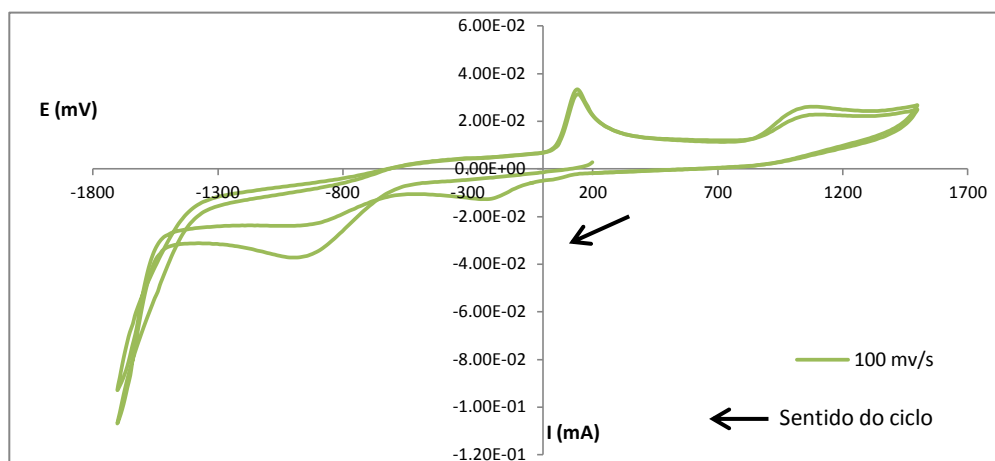


Gráfico 4.22 - Voltamogramas para as reduções utilizando eletrodo carbono vítreo com adição de corante AO7 numa solução tampão acetato, para diferentes velocidades de varrimento e 2 ciclos consecutivos

Mesmo quando a quantidade de AO7 é reduzida a metade, verifica-se igualmente, que à medida que se vai aumentando a velocidade de varrimento, mais bem definidos e mais intensos se tornam os picos.

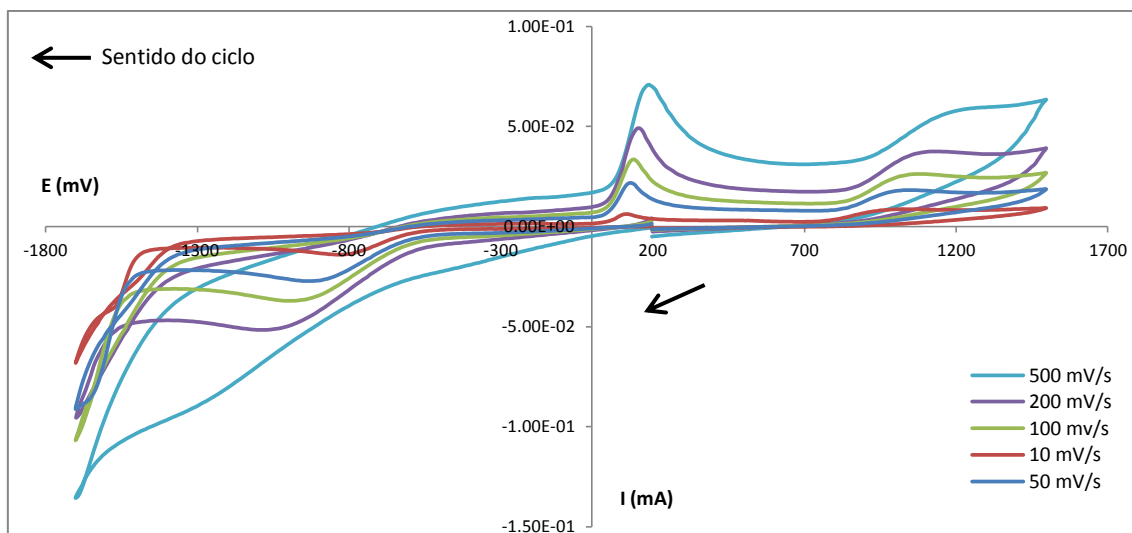


Gráfico 4.23 - Voltamograma para as reduções utilizando eléctrodo carbono vítreo com adição de 10mg de corante AO7 numa solução tampão acetato para um ciclo de varrimento

4.1.2.5. Comparação entre as quantidades de AO7

Neste ponto vão ser comparadas duas quantidades diferentes de AO7, $m=10$ mg e $m=5$ mg para diferentes velocidades de varrimento, numa solução tampão de acetato e utilizando um eléctrodo de carbono vítreo.

- Velocidade de varrimento de 50 mV/s

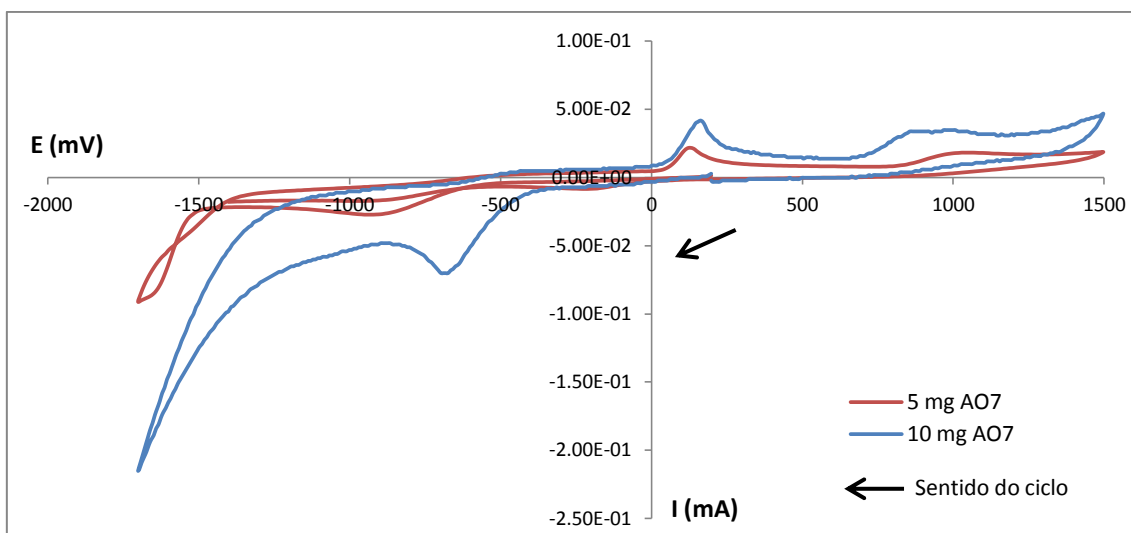


Gráfico 4.24 - Voltamograma para as reduções utilizando eléttrodo carbono vítreo com quantidades diferentes de AO7 numa solução tampão acetato para um ciclo de varrimento a 50 mV/s

- Velocidade de varrimento de 10 mV/s

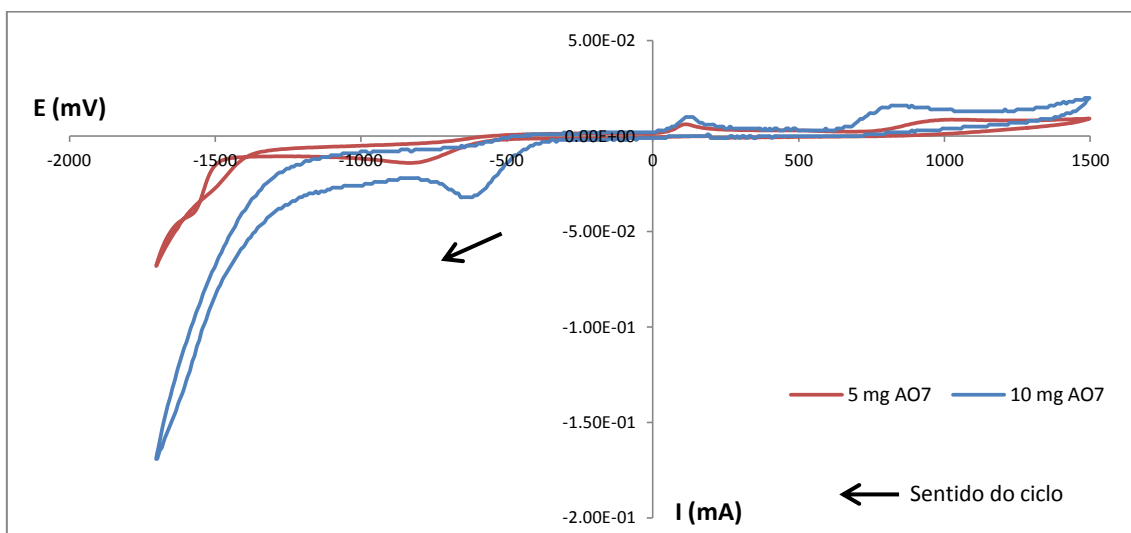


Gráfico 4.25 - Voltamograma para as reduções utilizando eléttrodo carbono vítreo com quantidades diferentes de AO7 numa solução tampão acetato para um ciclo de varrimento a 10 mV/s

- Velocidade de varrimento de 100 mV/s

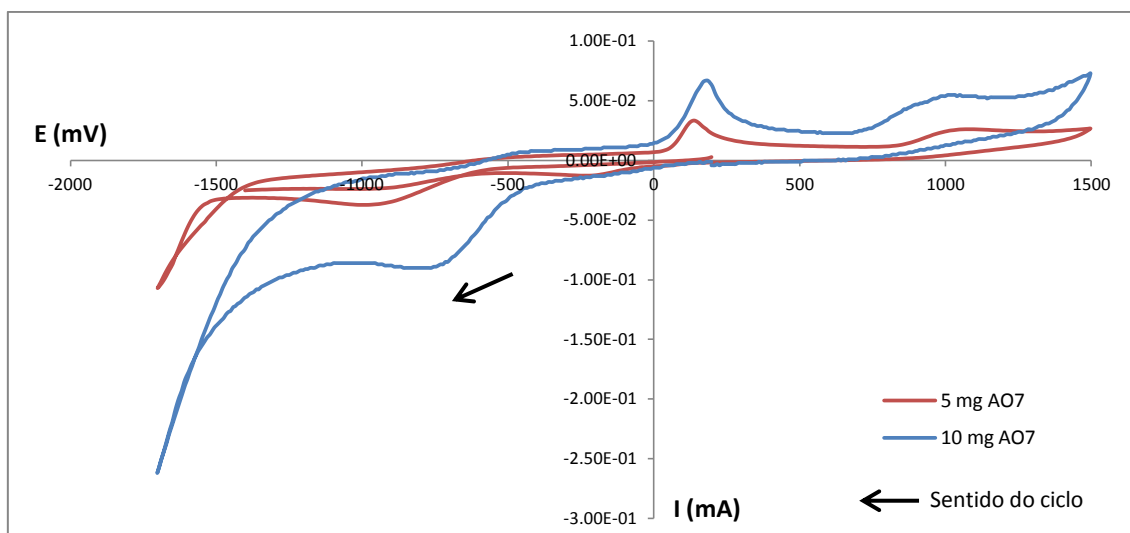


Gráfico 4.26 - Voltamograma para as reduções utilizando eléttrodo carbono vítreo com quantidades diferentes de AO7 numa solução tampão acetato para um ciclo de varrimento a 100 mV/s

- Velocidade de varrimento de 200 mV/s

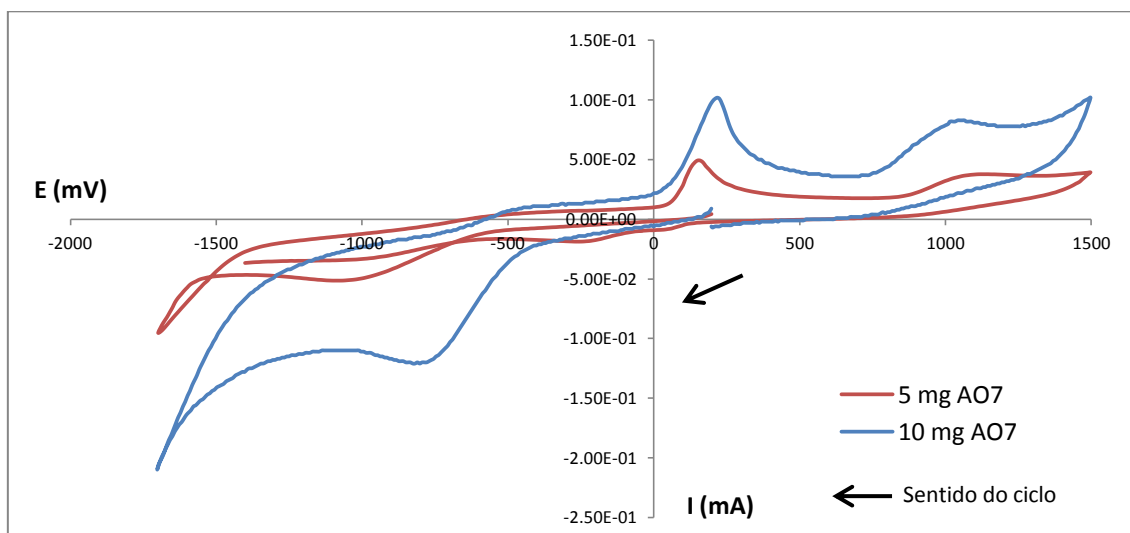


Gráfico 4.27 - Voltamograma para as reduções utilizando eléttrodo carbono vítreo com quantidades diferentes de AO7 numa solução tampão acetato para um ciclo de varrimento a 200 mV/s

- Velocidade de varrimento de 500 mV/s

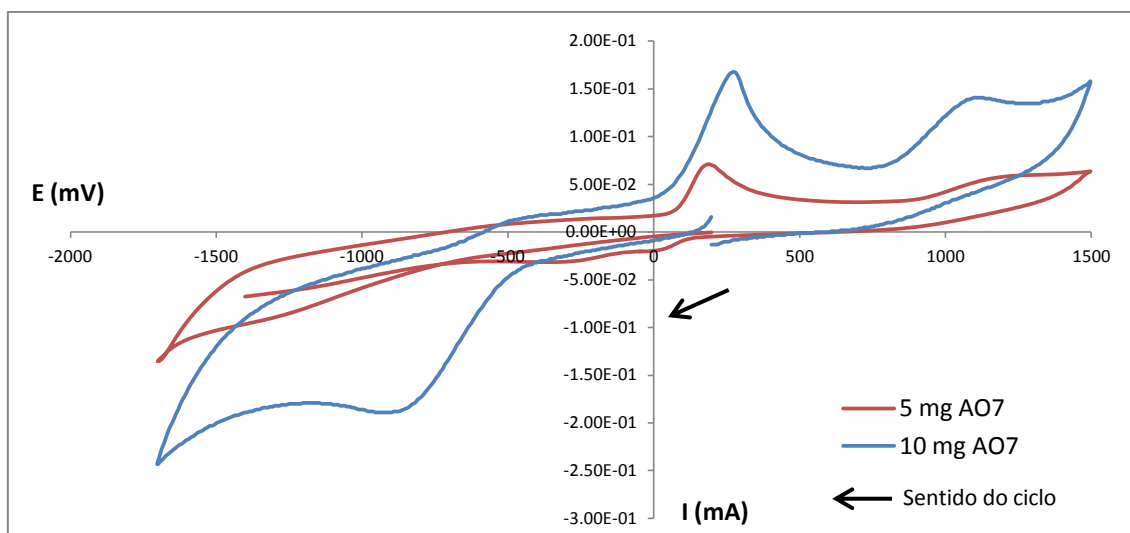


Gráfico 4.28 - Voltamograma para as reduções utilizando eletrodo carbono vítreo com quantidades diferentes de AO7 numa solução tampão acetato para um ciclo de varrimento a 500 mV/s

Quando comparamos os voltamogramas para as diferentes quantidades, verificamos que para a quantidade maior de AO7, ou seja, $m = 10$ mg, os picos são efetivamente mais intensos e mais definidos. Podemos igualmente verificar e até afirmar que quanto menor for a quantidade de corante em solução, mais pequenos os picos vão ficando, ou seja, a intensidades dos picos vai diminuindo, sendo que a tendência será desaparecer para quantidades mínimas. Relativamente às diferentes velocidades de varrimento, temos os mesmos resultados que os ensaios já apresentados, à medida que se vai aumentando a velocidade de varrimento, mais intensos os picos vão ficando, independentemente da quantidade de corante adicionado à solução.

4.1.2.6. Estudo corante AO7 a velocidade varrimento 500 mV/s

Uma vez que pelos ensaios anteriores, se verifica que a voltametria cíclica apresenta picos mais intensos e mais definidos para velocidades de varrimento maiores, foi feito um estudo aos picos do AO7 em específico para uma velocidade de varrimento de 500 mV/s. Foi utilizada uma quantidade de 10 mg de AO7, e o eletrodo utilizado foi limpo antes de cada ensaio.

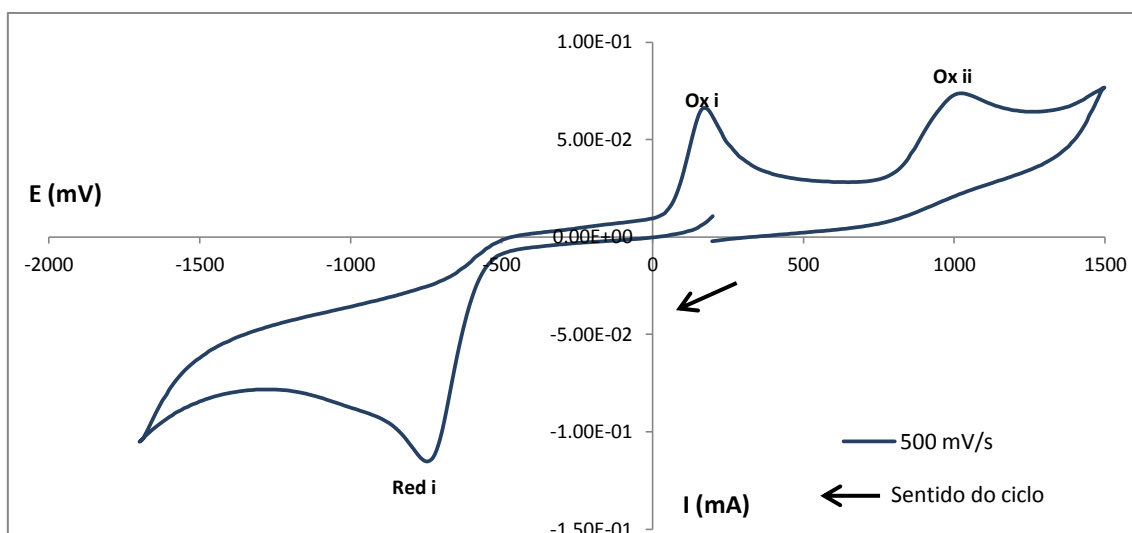


Gráfico 4.29 - Voltamograma para o AO7 começando para as reduções utilizando eletrodo carbono vítreo numa solução tampão acetato para um ciclo de varrimento a 500 mV/s durante 1 ciclo

Através deste ensaio, conseguimos de facto verificar picos bem definidos e intensos para o corante AO7. Temos então para esta situação, ondas irreversíveis a $E_p(\text{red i}) = -747$ mV, $E_p(\text{Ox i}) = 168$ mV, $E_p(\text{Ox ii}) = 1025$ mV.

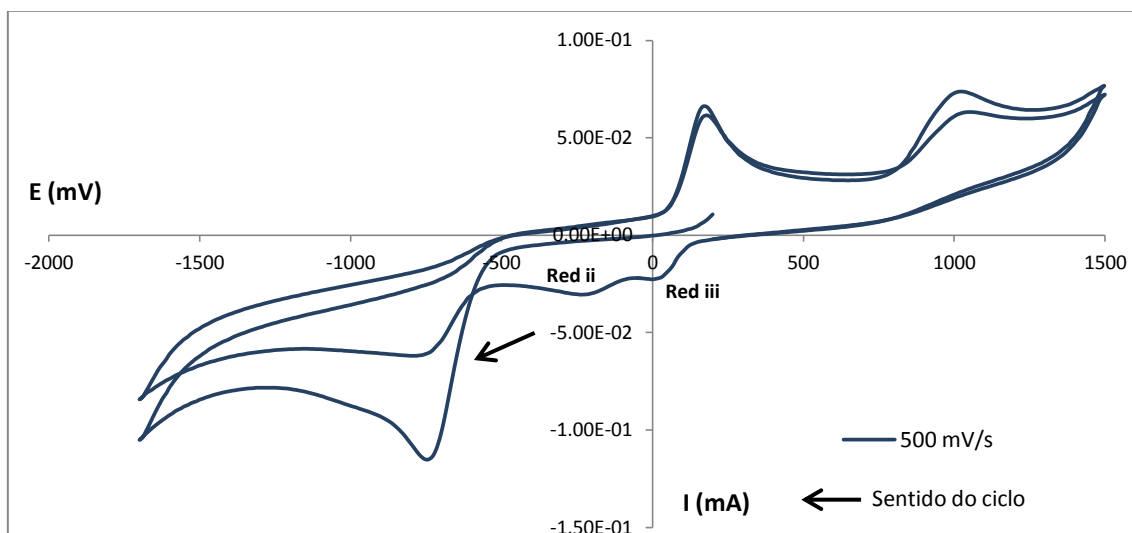


Gráfico 4.30 - Voltamograma para o AO7 começando para as reduções utilizando eletrodo carbono vítreo numa solução tampão acetato para um ciclo de varrimento a 500 mV/s durante 2 ciclos consecutivos.

Quando repetimos o ensaio anterior mas para dois ciclos consecutivos, verificamos o surgimento de dois picos de redução, que não eram visíveis aquando da realização da voltametria apenas para um ciclo. Os potenciais para os novos picos, são respetivamente, $E_p(\text{Red iii}) = 0$ mV e $E_p(\text{Red ii}) = -232$ mV.

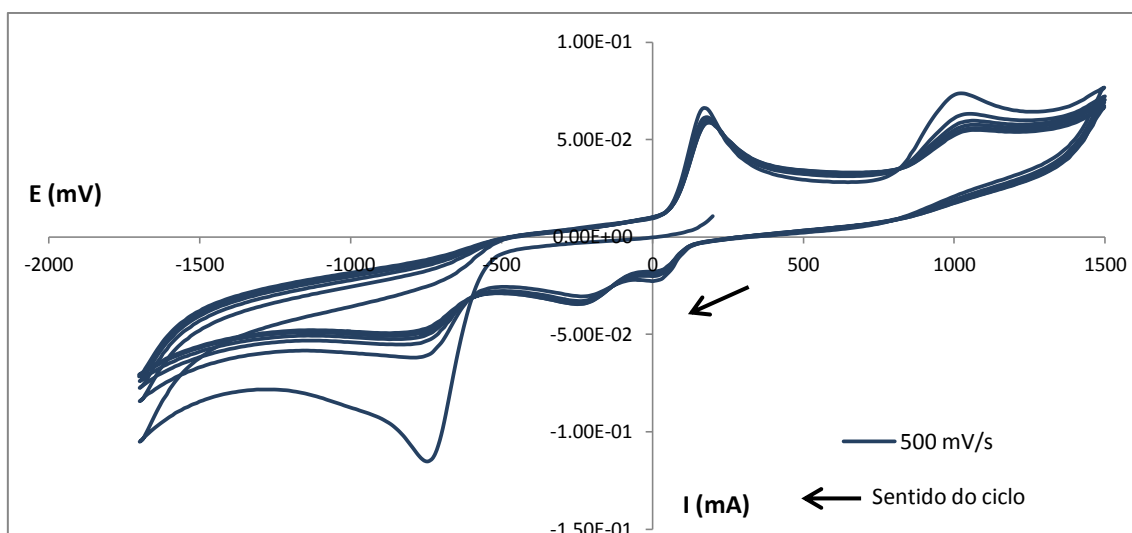


Gráfico 4.31 - Voltamograma para o AO7 começando para as reduções utilizando eletrodo carbono vítreo numa solução tampão acetato para um ciclo de varrimento a 500 mV/s durante 6 ciclos consecutivos.

Há medida que vão sendo feitos os ciclos consecutivos do AO7, os picos vão diminuindo a sua intensidade. Normalmente estes picos devem-se a espécies que são geradas em solução pelo que os processos redox têm um tempo de vida limitado.

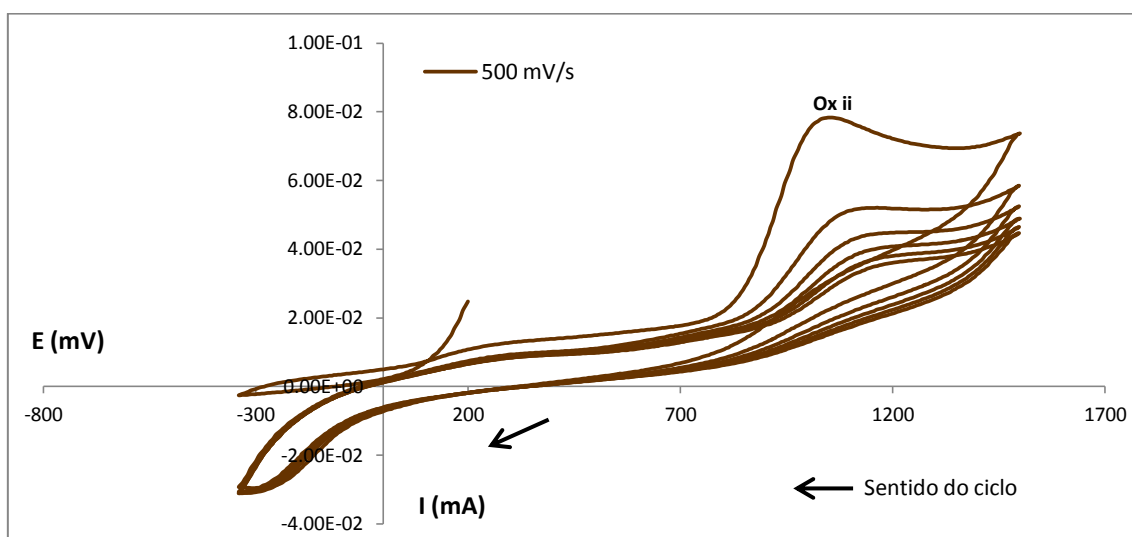


Gráfico 4.32 - Voltamograma para o AO7 começando para as reduções utilizando eletrodo carbono vítreo numa solução tampão acetato para vários ciclos de varrimento a 500 mV/s durante alterando os limites do potencial

Quando alteramos os limites do potencial, onde o voltamograma cíclico começa para as reduções, verificamos logo o surgimento de um pico de oxidação apresentando um potencial

$E_p(\text{Ox ii}) = 1048 \text{ mV}$, picos esses, que vão diminuindo de intensidade à medida que vão sendo feitos vários ciclos de varrimento. Dado que a janela de potencial foi muito mais reduzida o pico de redução devido à espécie originada pela oxidação é visível próximo do extremo inferior de potencial.

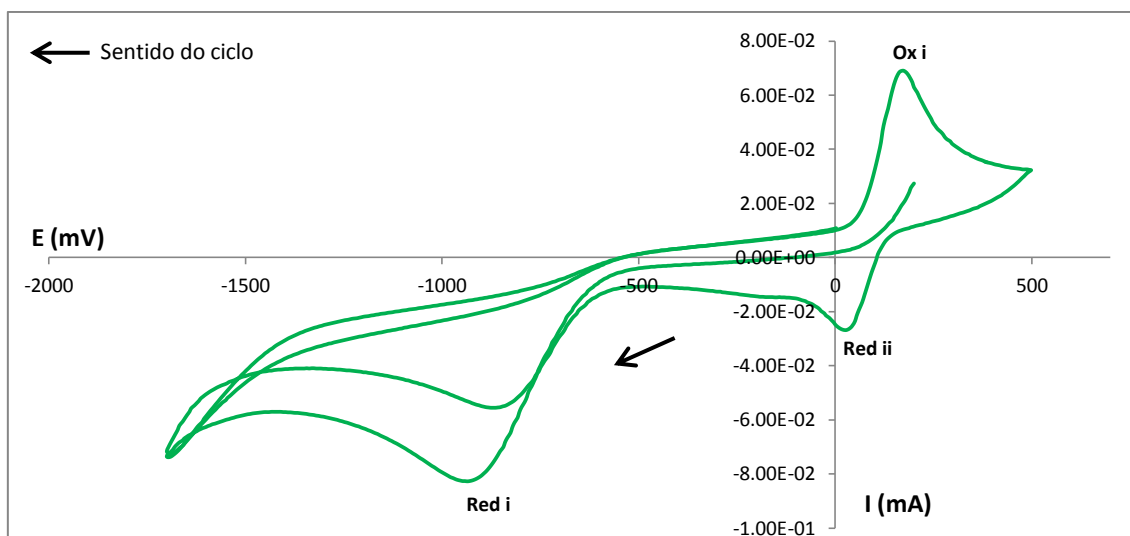


Gráfico 4.33 - Voltamograma para o AO7 começando para as reduções utilizando eletrodo carbono vítreo numa solução tampão acetato para dois ciclos de varrimento a 500 mV/s durante alterando os limites do potencial

Nesta situação, o que se verifica, é que quando se começa o varrimento para as reduções, mas aumentando o limite de potencial relativamente ao ensaio anterior é que de facto apenas aparece um pico de redução e oxidação no primeiro ciclo. Os dois picos de redução consecutivos do composto apenas são visíveis no seguimento do primeiro ciclo. Como tal, os potenciais dos picos, são respetivamente, $E_p(\text{red i}) = -936 \text{ mV}$, $E_p(\text{Ox i}) = 172 \text{ mV}$ e $E_p(\text{red ii}) = 24 \text{ mV}$.

4.1.3. Ácido Sulfanílico

Para melhor compreendermos o comportamento do corante AO7 é importante fazer um estudo eletroquímico dos compostos que o constituem. O ácido sulfanílico é um dos produtos de composição do AO7 e como tal, este estudo vai ajudar a perceber de facto o comportamento eletroquímico do corante.

4.1.3.1. Comportamento eletroquímico do ácido Sulfanílico em solução tampão acetato pH=5

Quando adicionamos 10 mg de ácido sulfanílico à solução tampão de acetato, utilizando o elétrodo de carbono vítreo, a velocidade de varrimento do 50 mV/s e começando os ensaios para as reduções, obtemos o seguinte voltamograma.

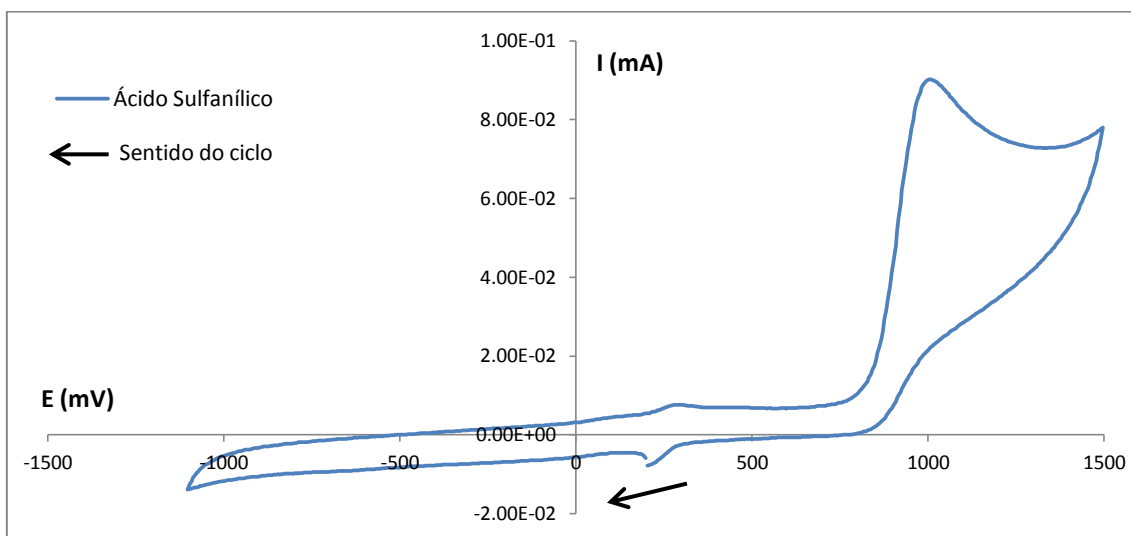


Gráfico 4.34 - Voltamograma para o ácido sulfanílico começando para as reduções utilizando elétrodo carbono vítreo numa solução tampão acetato a 50 mV/s

Através deste ensaio podemos verificar a existência de um pico genuíno de oxidação, que parece ser idêntico ao pico de oxidação que surgia nos voltamogramas do corante AO7.

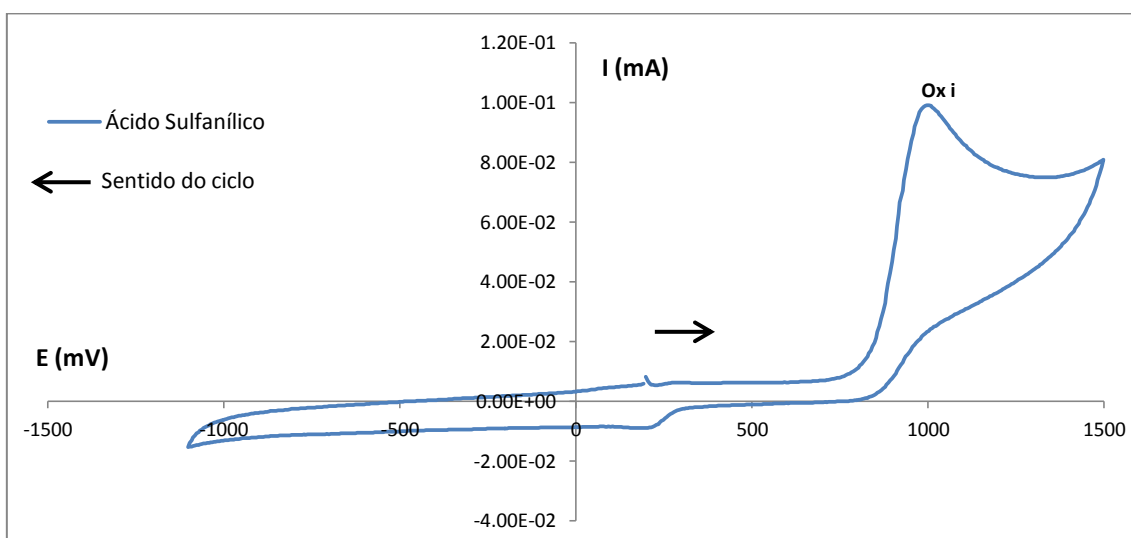


Gráfico 4.35 - Voltamograma para o ácido sulfanílico começando para as oxidações utilizando elétrodo carbono vítreo numa solução tampão acetato a 50 mV/s

Repetindo o mesmo ensaio, mas começando o varrimento eletroquímico para as oxidações, verificamos a existência do mesmo pico, apresentando um potencial de oxidação de $E_p(\text{Ox i}) = 996 \text{ mV}$

4.1.4. Composto 1-amino-2-naftol

O 1-amino-2-naftol é o outro composto de composição do corante AO7 e como tal, vai ser igualmente feito o estudo do seu comportamento.

4.1.4.1. Comportamento eletroquímico do 1-amino-2-naftol em solução tampão acetato pH=5

Quando adicionamos 10 mg de 1-amino-2-naftol à solução tampão de acetato, utilizando o elétrodo de carbono vítreo, a velocidade de varrimento do 50 mV/s e começando os ensaios para as reduções, obtemos o seguinte voltamograma

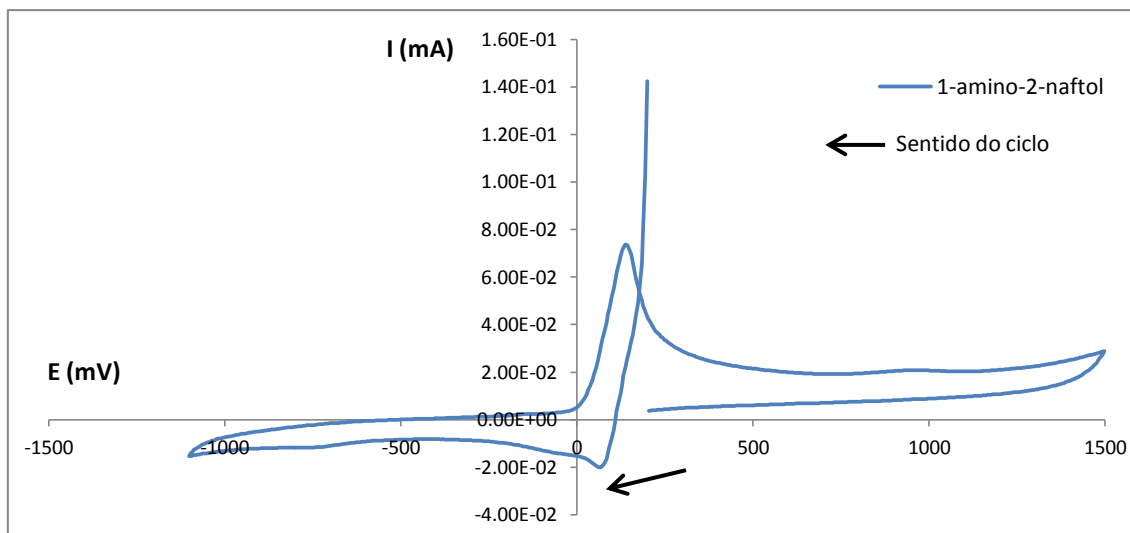


Gráfico 4.36 - Voltamograma para o 1-amino-2-naftol começando para as reduções utilizando elétrodo carbono vítreo numa solução tampão acetato a 50 mV/s

Através deste ensaio podemos verificar um pico genuíno de oxidação do composto em questão. Pico este que também se encontra presente no voltamograma do corante AO7. No entanto como este voltamograma começa o varrimento praticamente sobre o pico não se torna muito informativo. Como tal, foi feita nova voltametria cíclica para as mesmas condições, mas alterando os limites do potencial, de modo a que o início das reduções comece fora da zona onde está a ocorrer o processo.

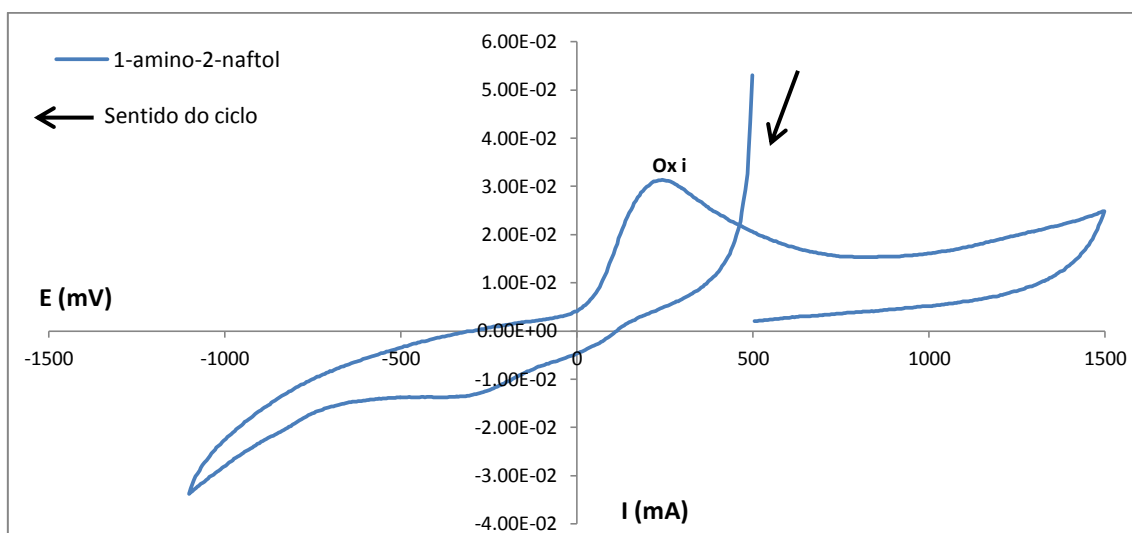


Gráfico 4.37 - Voltamograma para o 1-amino-2-naftol começando para as reduções utilizando elétrodo carbono vítreo numa solução tampão acetato a 50 mV/s após alteração dos limites do potencial

Apesar de se verificar igualmente a redução abrupta do composto, o pico de oxidação está melhor representado nesta situação. O potencial deste pico é E_p (Ox i) = 242 mV.

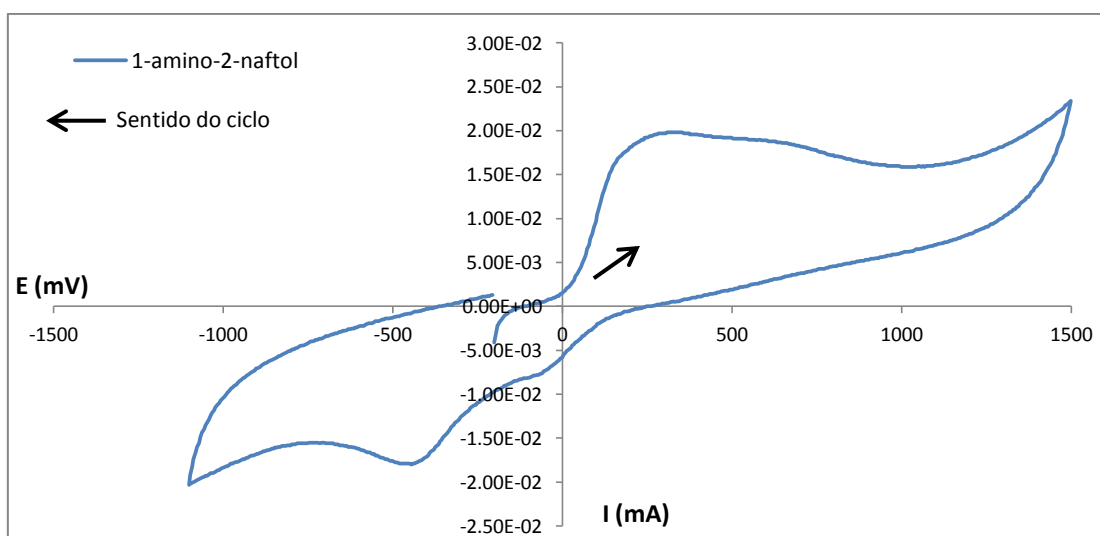


Gráfico 4.38 - Voltamograma para o 1-amino-2-naftol começando para as oxidações utilizando elétrodo carbono vítreo numa solução tampão acetato a 50 mV/s

Começando o ensaio para as reduções, é notória igualmente a presença do pico de oxidação, no entanto, o pico não se apresenta tão intenso quanto se apresentava no ensaio das reduções.

4.1.5. Comparação do corante AO7 com os seus produtos de decomposição

Quando comparamos o ensaio eletroquímico do corante AO7 com os seus produtos de decomposição, temos como base de comparação, o seguinte voltamograma do AO7 onde são bem visíveis os seus picos característicos.

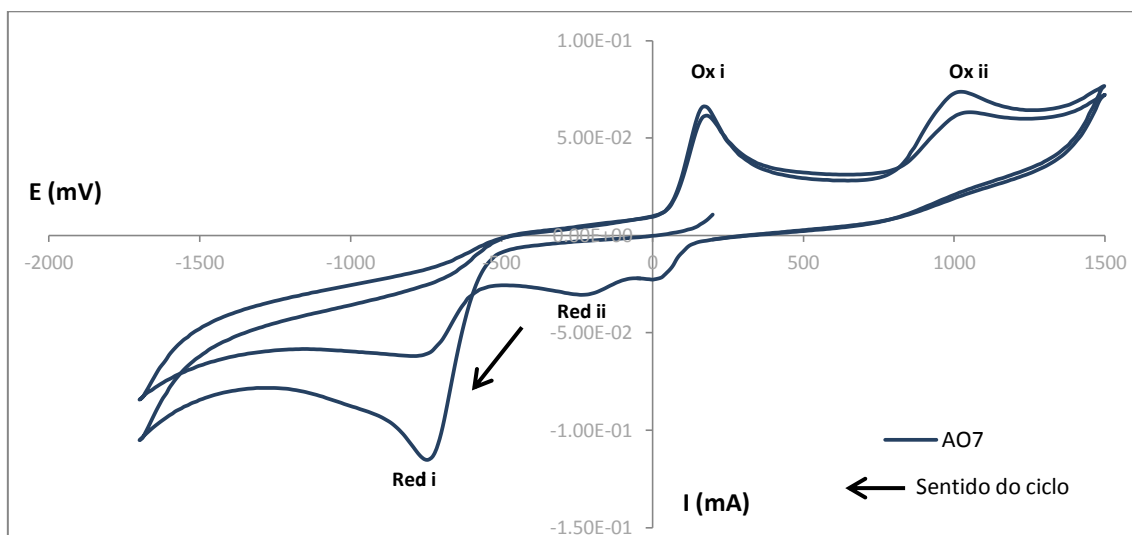


Gráfico 4.39 - Voltamograma para o AO7 começando para as reduções utilizando eletrodo carbono vítreo numa solução tampão acetato a 50 mV/s

Para este ensaio do corante AO7, os potenciais dos picos de redução e oxidação são E_p (red i) = -747 mV, E_p (Ox i) = 168 mV, E_p (Ox ii) = 1025 mV e E_p (red ii) = -232 mV

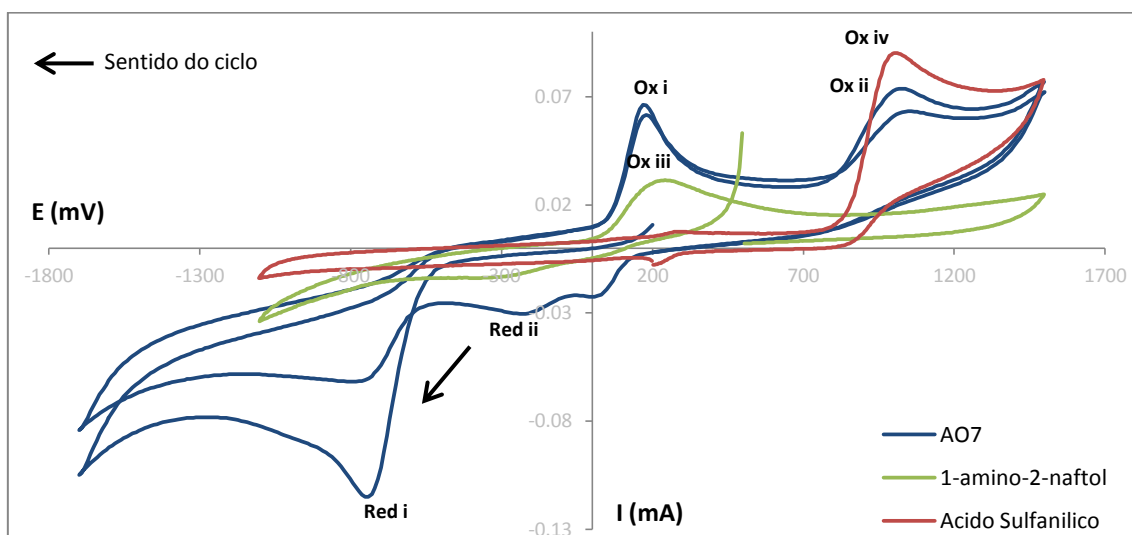


Gráfico 4.40 - Voltamograma do AO7 e seus constituintes começando para as reduções utilizando eletrodo carbono vítreo numa solução tampão acetato a 50 mV/s

Quando comparamos os 3 compostos, podemos afirmar que o pico **Ox i** e **Ox iii** correspondem ao composto 1-amino-2-naftol, que o pico **Ox ii** e **Ox iv** correspondem ao ácido sulfanílico e que o pico **Red i** é um pico genuíno do corante AO7. Devido à ausência de retorno do pico **Red ii**, deve-se provavelmente a uma decomposição do 1-amino-2-naftol, o que já era aparente nos voltamogramas do AO7

4.1.6. Eléttrodo compósito de zeólito/grafite

Um dos objetivos de todo este trabalho era estudar o comportamento do composto AO7 na presença de um eléttrodo compósito de zeólito/grafite, ou seja, um eléttrodo “modificado”. Deste modo, e tal como já foi referido anteriormente, ao eléttrodo de carbono vítreo vai juntar-se uma pequena pastilha de zeólito/grafite na proporção de 2:1 respetivamente. Assim, temos um “novo” eléttrodo compósito de zeólito/grafite e o eléttrodo de carbono vítreo apenas vai auxiliar o contacto elétrico entre a pastilha e o circuito elétrico do aparelho.

4.1.6.1. Comportamento eletroquímico do AO7

Quando adicionamos 10 mg de corante AO7 à solução tampão de acetato, utilizando o eléttrodo compósito de grafite/zeólito ($m_{\text{pastilha}}=6,0$ mg), a uma velocidade de varrimento do 50 mV/s e começando os ensaios para as reduções, obtemos o seguinte voltamograma

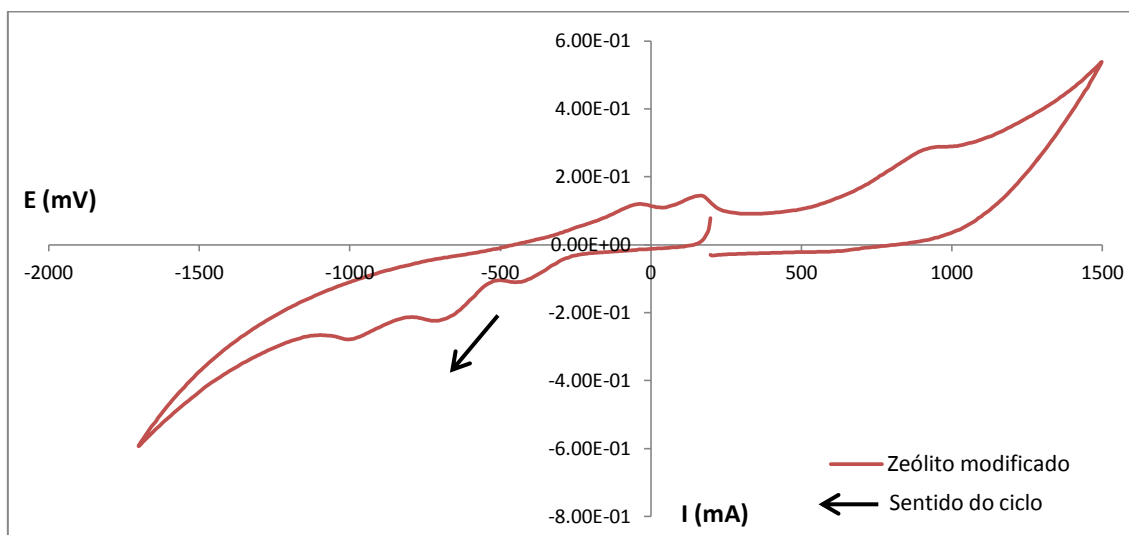


Gráfico 4.41 - Voltamograma do AO7 começando para as reduções utilizando eléttrodo compósito de zeólito/grafite numa solução tampão acetato a 50 mV/s

Nota-se claramente um comportamento diferente aquando da utilização de um eléctrodo compósito zeólito/grafite. De notar uma maior intensidade nos picos quando se utiliza o eléctrodo “modificado”, sendo cerca de 6 vezes maior, quando comparado com a intensidade dos picos quando é utilizado o eléctrodo de carbono vítreo, o que indica que existe uma vantagem na utilização dos eléctrodos compósitos com elementos microporosos.

Apesar de os picos não serem tão nítidos, é facilmente identificáveis os picos de oxidação e redução característicos do AO7 quando utilizamos este tipo de eléctrodos.

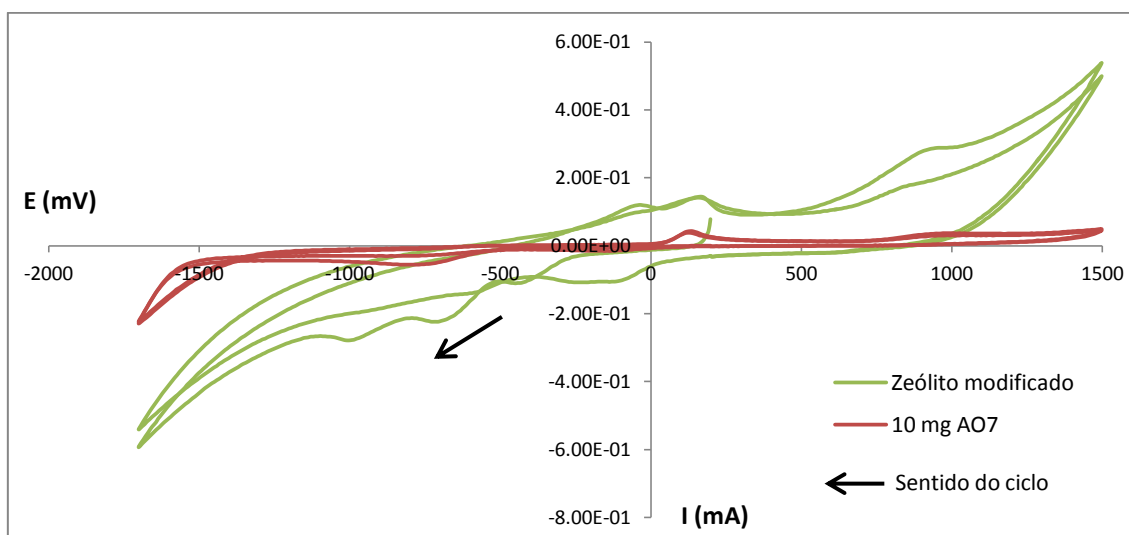


Gráfico 4.42 - Comparação voltamogramas do AO7 utilizando o eléctrodo de carbono vítreo e utilizando o eléctrodo compósito de zeólito/grafite para dois ciclos de varrimento consecutivos

Foram feitos posteriormente a este ensaio anterior, mais dois ensaios com a mesma pastilha de modo a vermos o comportamento da mesma, sempre limpando o eléctrodo compósito de zeólito/grafite antes de cada ensaio (borbulhamento azoto). Os resultados obtidos foram os seguintes:

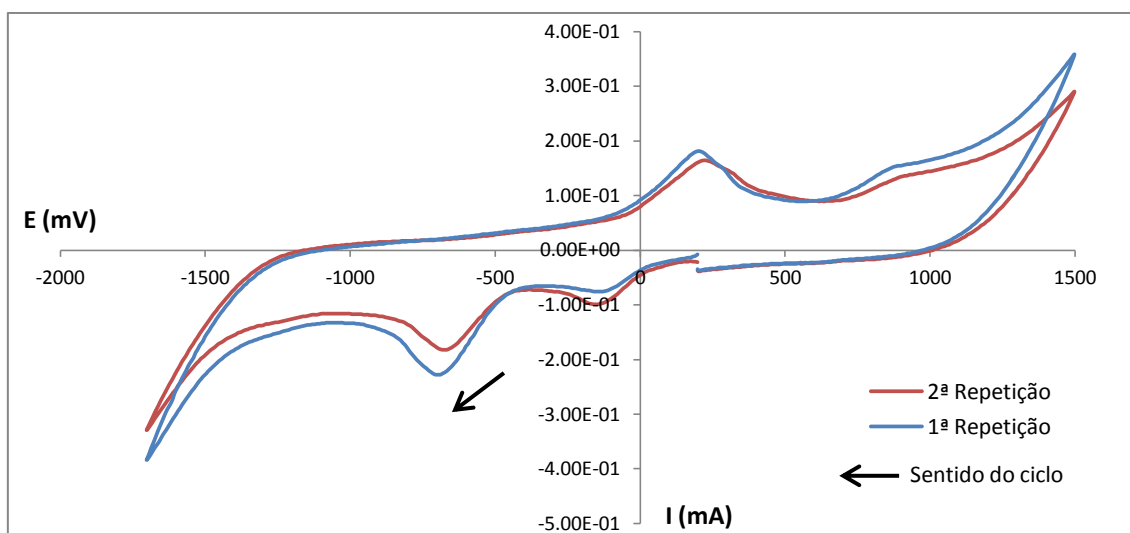


Gráfico 4.43 - Voltamograma do AO7 começando para as reduções utilizando eléttrodo compósito de zeólito/grafite numa solução tampão acetato a 50 mV/s para dois ensaios consecutivos utilizando a mesma pastilha

Existe uma ligeira diferença quando comparamos os dois ensaios, verificando que após a 2ª repetição com a mesma pastilha, os picos presentes no voltamograma diminuíram de intensidade, sendo expectável que esta diminuição seja contínua à medida que o tempo vai passando e mais ensaios consecutivos com a mesma pastilha vão sendo feitos.

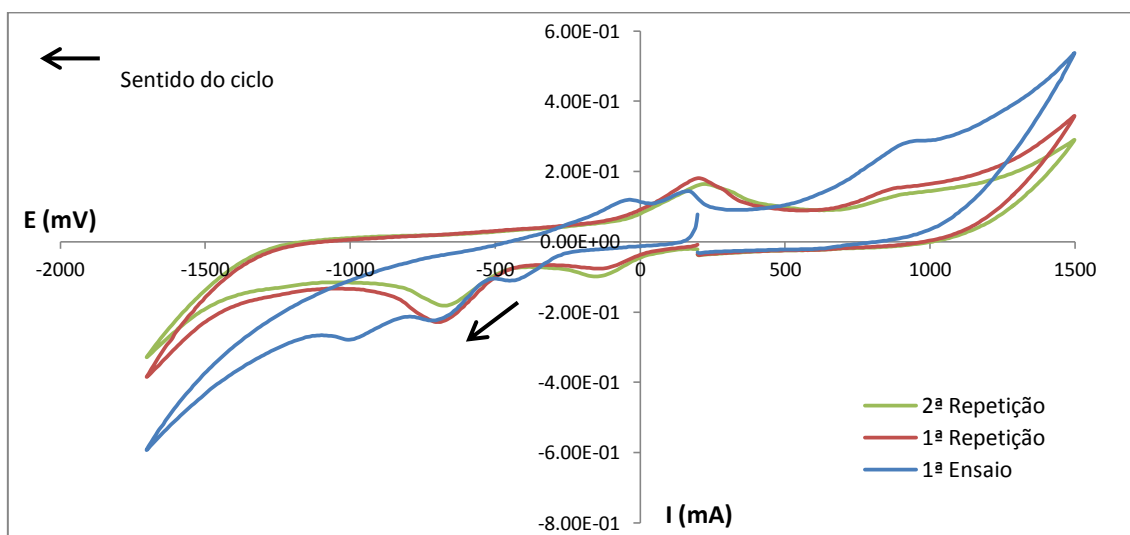


Gráfico 4.44 - Comparação voltamogramas do AO7 utilizando o eléttrodo compósito de zeólito/grafite para a repetição dos 3 ensaios utilizando sempre a mesma pastilha

4.1.6.2. Comportamento eletroquímico do AO7 a diferentes quantidades

Neste ponto vai ser feito um estudo relativamente ao comportamento do AO7 para diferentes quantidades do mesmo em solução, utilizando o eléctrodo compósito de zeólito/grafite, sempre com a mesma pastilha de $m = 6$ mg, a uma velocidade de varrimento de 50 mV/s. Sempre que foram adicionadas as quantidades de corante à solução, o eléctrodo era limpo. Obtiveram-se os seguintes resultados:

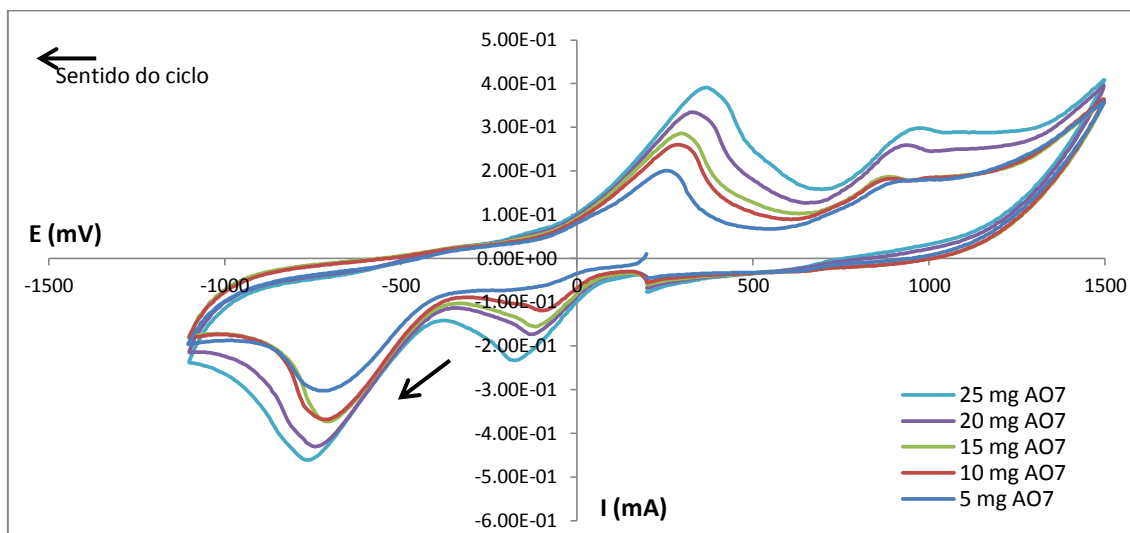


Gráfico 4.45 - Comparação voltamogramas do AO7 utilizando o eléctrodo compósito de zeólito/grafite sempre com a mesma pastilha, para diferentes quantidades de corante

Pode-se verificar que à medida que vai sendo aumentada a quantidade de corante AO7 em solução, mais intensos vão ficando as ondas, sendo mais fácil detetar os picos de oxidação e redução do AO7. Pelo que de facto o eléctrodo compósito zeólito/grafite é um bom eléctrodo na deteção deste corante.

4.1.6.3. Comportamento eletroquímico do AO7 a diferentes tempos

Colocando a pastilha limpa de zeólito/grafite dentro da solução concentrada para verificar o comportamento do AO7 para a mesma quantidade em solução, $m = 10$ mg, mas fazendo sucessivos varrimentos ao longo do tempo, utilizando o eléctrodo compósito de zeólito/grafite, sempre com a mesma pastilha de $m = 5,7$ mg, a uma velocidade de varrimento de 50 mV/s. Obtiveram-se os seguintes resultados:

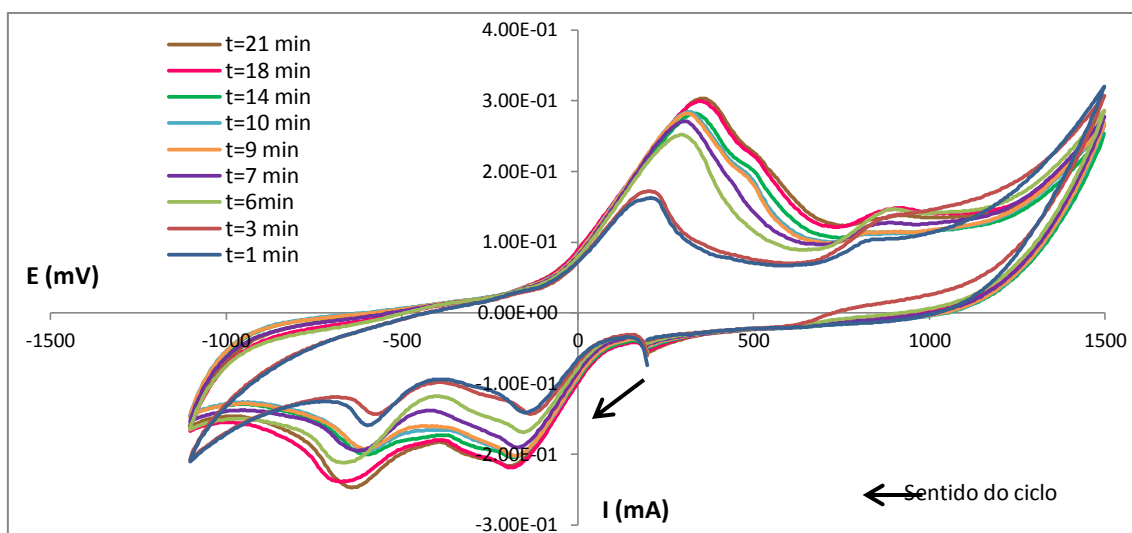


Gráfico 4.46 - Comparação voltamogramas do AO7 utilizando o eletrodo composto de zeólito/grafite sempre com a mesma pastilha, para vários varrimentos ao longo do tempo

É visível que ao longo do tempo, vai aumentando a intensidade das ondas presentes no voltamograma, verificando-se um grande “salto” dos 3 min para os 6 min, indo sempre posteriormente aumentando ao longo do tempo. Verifica-se também que para tempos mais elevados, as intensidades dos picos têm tendência a irem ficando constantes. O eletrodo composto de zeólito/grafite, mesmo apesar de ser limpo entre cada varrimento, vai adsorvendo ao longo do tempo os compostos orgânicos que vão ficando à sua superfície.

4.2. Espectroscopia

Através da espectroscopia UV/VIS, é possível identificar os constituintes e concentrações de compostos presentes numa determinada de uma solução desconhecida. Para tal, temos que conhecer os espectros do AO7, do ácido sulfanílico e do 1-amino-2-naftol para servirem como referência.

Foram realizados diversos ensaios para os compostos referidos a 50 ppm, 35 ppm, 25 pp, 15 ppm, 10 ppm e 5 ppm.

4.2.1. Espectro AO7

Como tal, fazendo os espectros do corante AO7 para as concentrações acima referidas, temos os seguintes resultados.

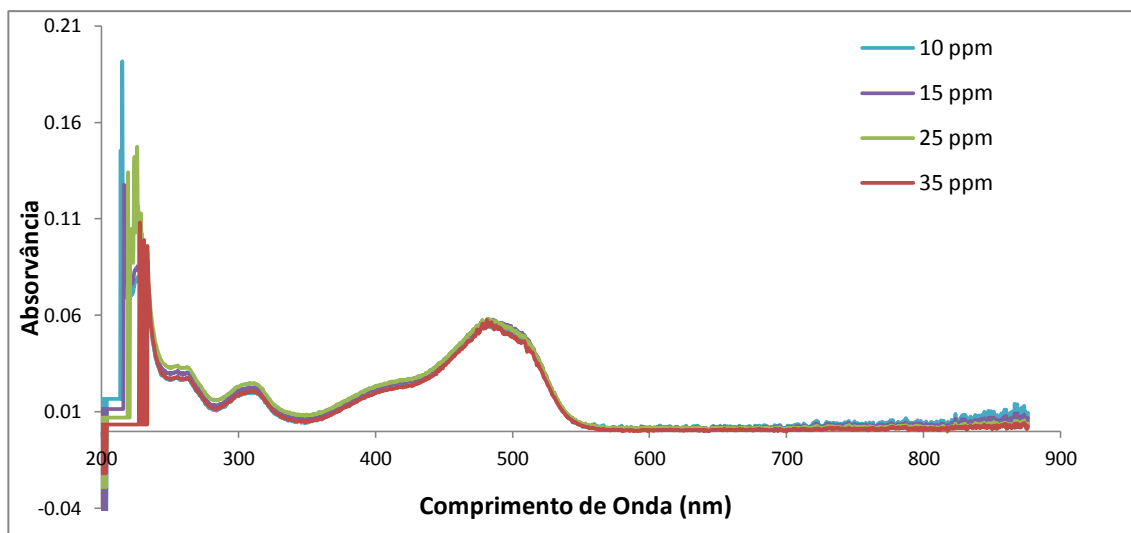


Gráfico 4.47 - Espectro do corante AO7 para diferentes concentrações normalizadas

4.2.2. Espectro Ácido Sulfanílico

Relativamente aos espectros do composto ácido sulfanílico para as concentrações já indicadas e desprezando as concentrações de 50 ppm e 5 ppp, temos os seguintes resultados.

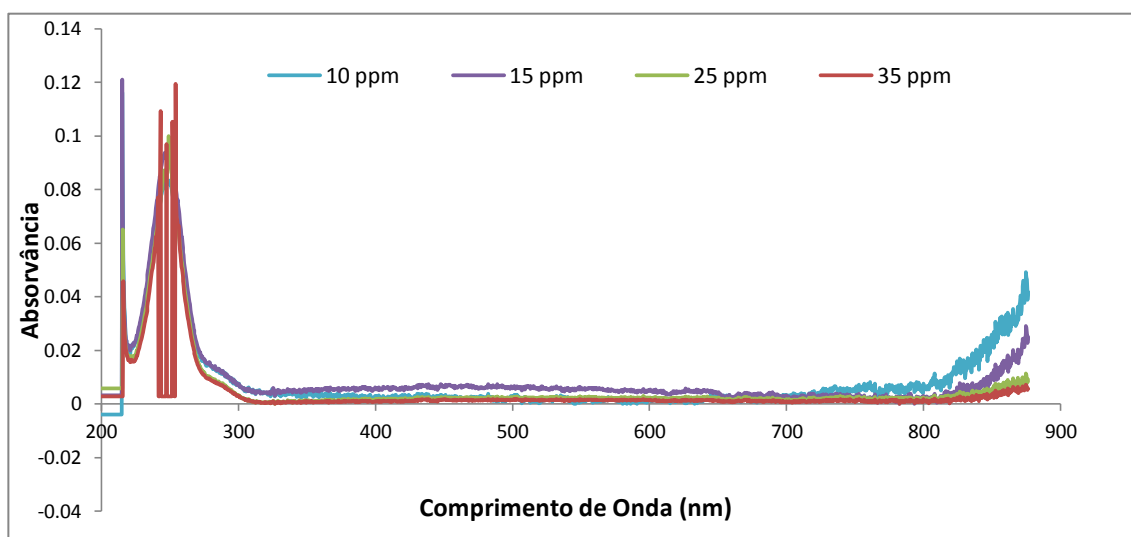


Gráfico 4.48 - Espectro do composto ácido sulfanílico para diferentes concentrações

4.2.3. Espetro 1-amino-2-naftol

Relativamente aos espectros do composto do 1-amino-2-naftol para as concentrações já indicadas e desprezando as concentrações de 50 ppm e 5 ppp, temos os seguintes resultados.

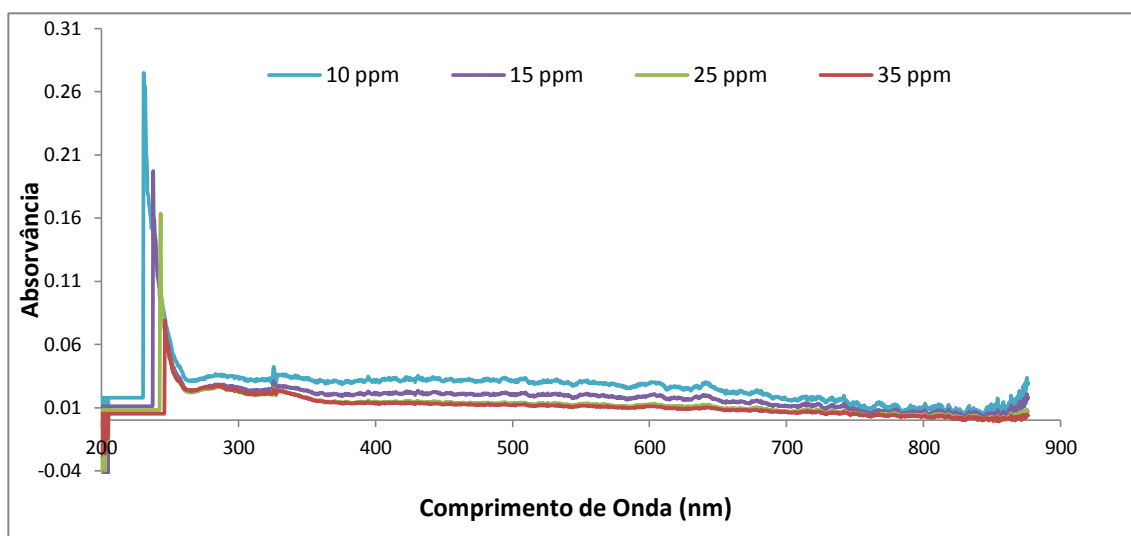


Gráfico 4.49 Espetro do composto 1-amino-2-naftol para diferentes concentrações

4.2.4. Espetro Referência

No entanto, os espectros de referência são importantes, pois é a partir dos mesmos que é possível calcular a concentração de compostos desconhecidos. Como tal, estes espectros de referências são obtidos pela divisão dos espectros de absorvância acima referidos pelas concentrações iniciais, acertando posteriormente a linha de base. Estes espectros de referência foram obtidos a partir da média e da normalização da concentração de vários espectros obtidos.

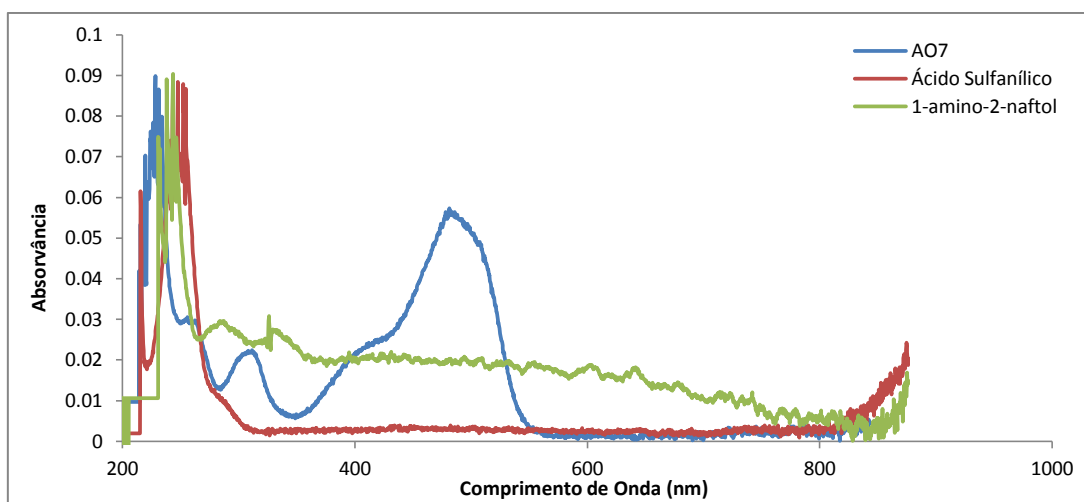
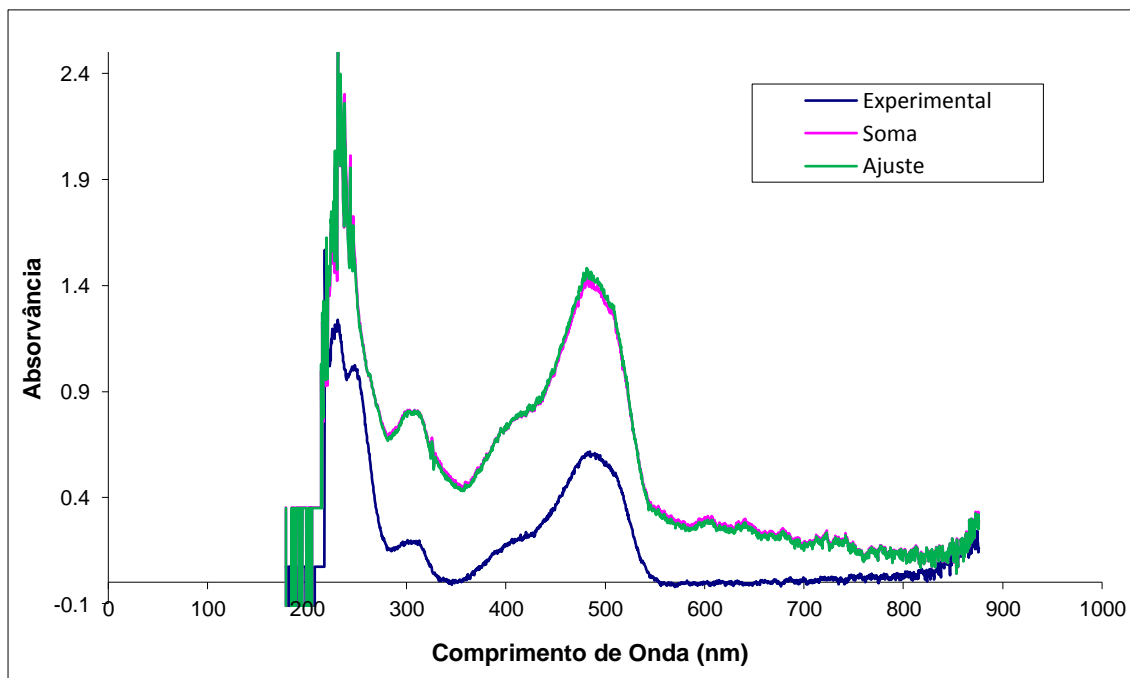


Gráfico 4.50 – Espectro de referência dos AO7, do ácido sulfanílico e do 1-amino-2-naftol

4.2.5. Misturas

Os espectros de referência acima indicados, são importantes na determinação da concentração de misturas de soluções, às quais apesar de conhecermos os seus constituintes, desconhecemos as concentrações iniciais.



4.51 Espectro da mistura dos AO7, ácido sulfanílico e 1-amino-2-naftol após tratamento e ajuste de dados

Através dos ensaios realizados e dos respectivos ajustes, não é possível obter conclusões quando comparados com os dados obtidos experimentalmente para a mistura dos três compostos.

4.3. Eletrólise

O objetivo de fazer uma eletrólise ao composto AO7 é verificarmos se conseguimos degradar o mesmo através deste método.

- **Eletrólito KCl/H₂O 0,2M**

Neste ponto a eletrólise vai ser feita em solução KCl/H₂O 0,2M num elétrodo de carbono vítreo na presença de um elétrodo de rede de Pt a começar para as reduções.



Figura 4.1 – Montagem da eletrólise do AO7

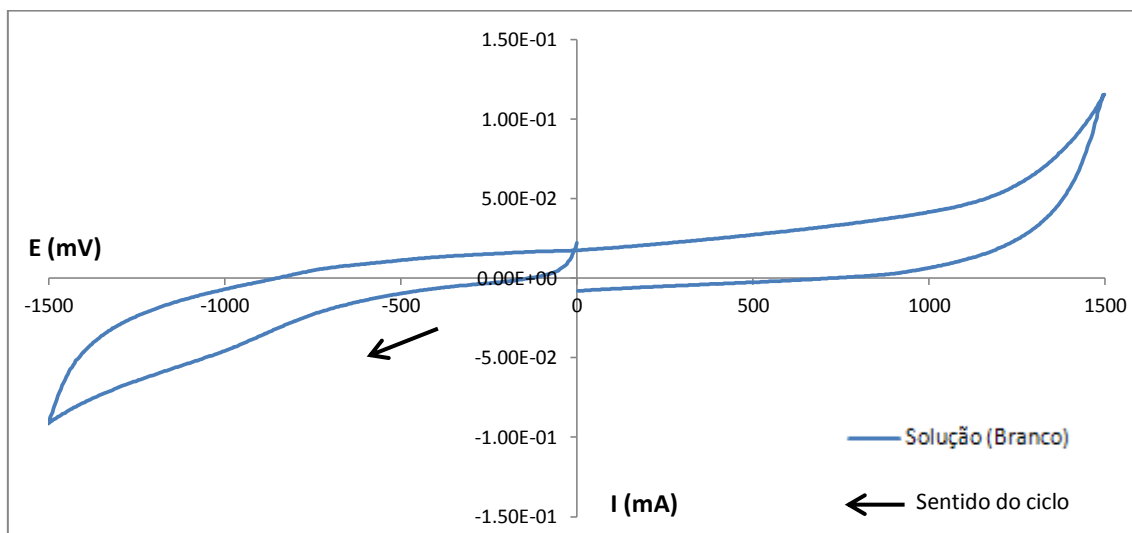


Gráfico 4.52 – Voltamograma da solução KCl/H₂O 0,2M a uma velocidade de varrimento de 200 mV/s

Quando se adiciona 15 mg de corante AO7 à solução e se faz um ciclo para as mesmas condições em que foi feito o voltamograma, obtemos o seguinte voltamograma:

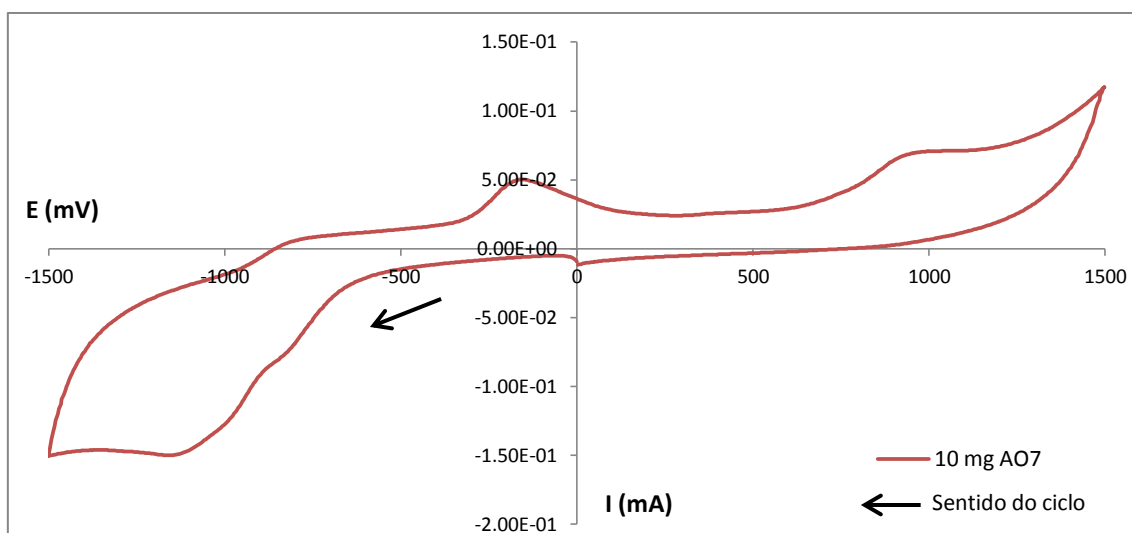


Gráfico 4.53 - – Voltamograma do corante AO7 em solução KCl/H₂O 0,2M a uma velocidade de varrimento de 200 mV/s

A eletrólise vai ser feita no pico de redução do AO7 -1000 mV e durante 1200 s. Durante o processo de eletrólise, era visível a degradação do corante AO7. A sua habitual cor laranja, foi sendo degradada, passando a uma cor encarnada escura, tal como se pode ver na figura seguinte:

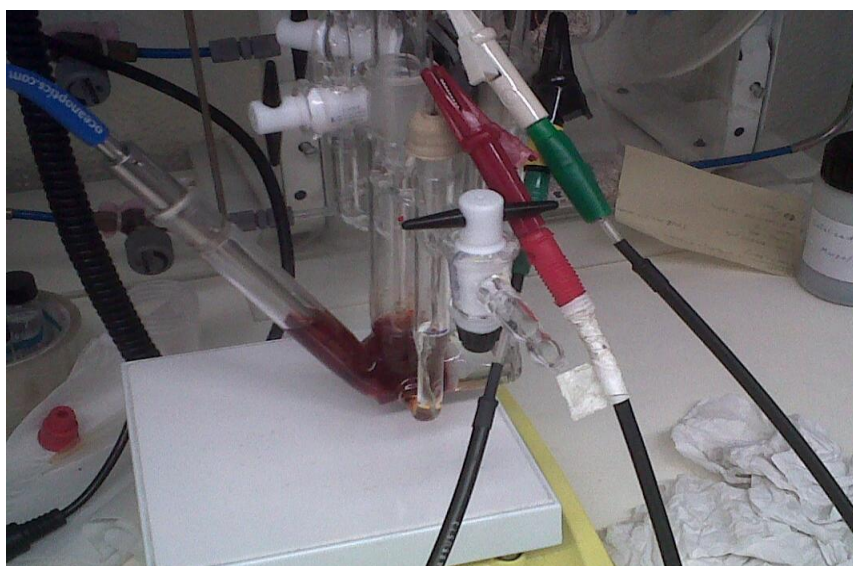


Figura 4.2 – Degradação da cor do corante AO7 durante o processo de eletrólise

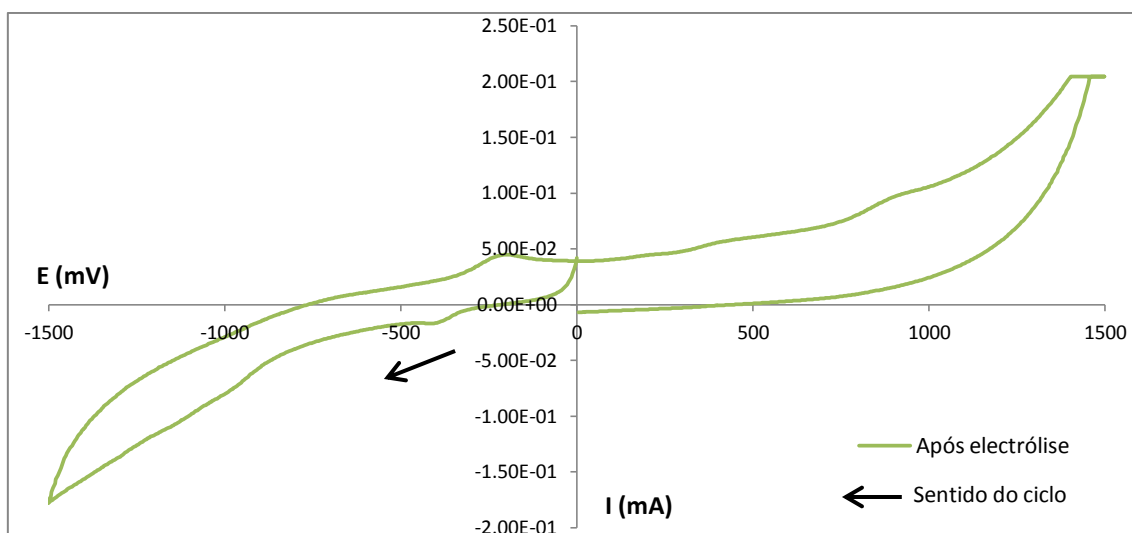


Gráfico 4.54 – Voltamograma do corante AO7 após a eletrólise

Além da alteração da cor, é perfeitamente visível na figura 4.2. Através do gráfico 4.53 verificamos que o pico de redução do AO7 que estávamos a eletrolisar desapareceu.

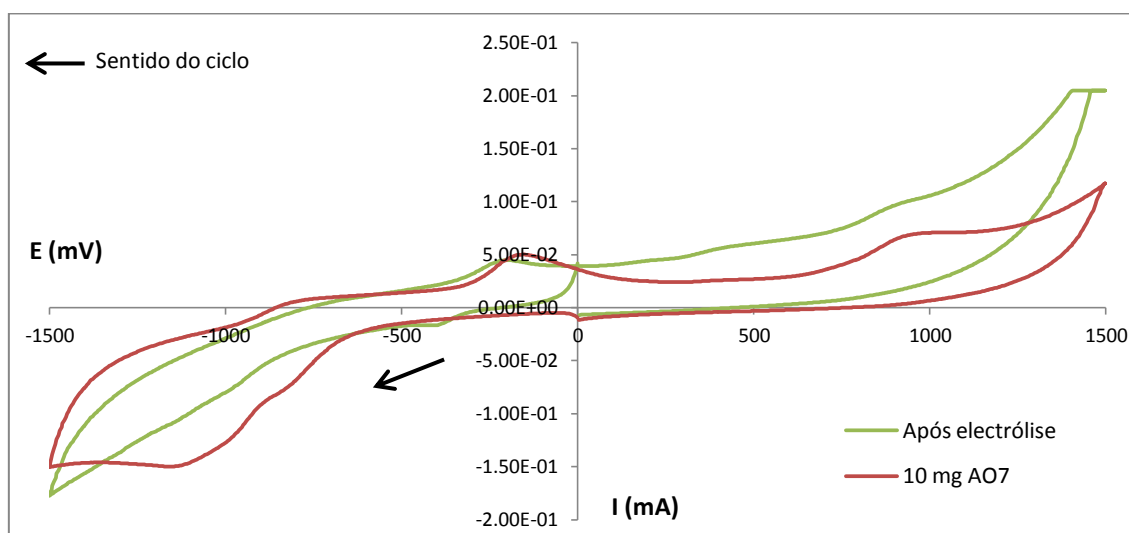


Gráfico 4.55 – Comparação dos voltamogramas do corante AO7 antes e após a eletrólise na presença de solução tampão acetato pH=5

Durante a eletrólise, foi igualmente feita a espectroscopia ao corante AO7, onde se consegue observar a influência da perda de cor na eletroquímica através do seguinte espectro:

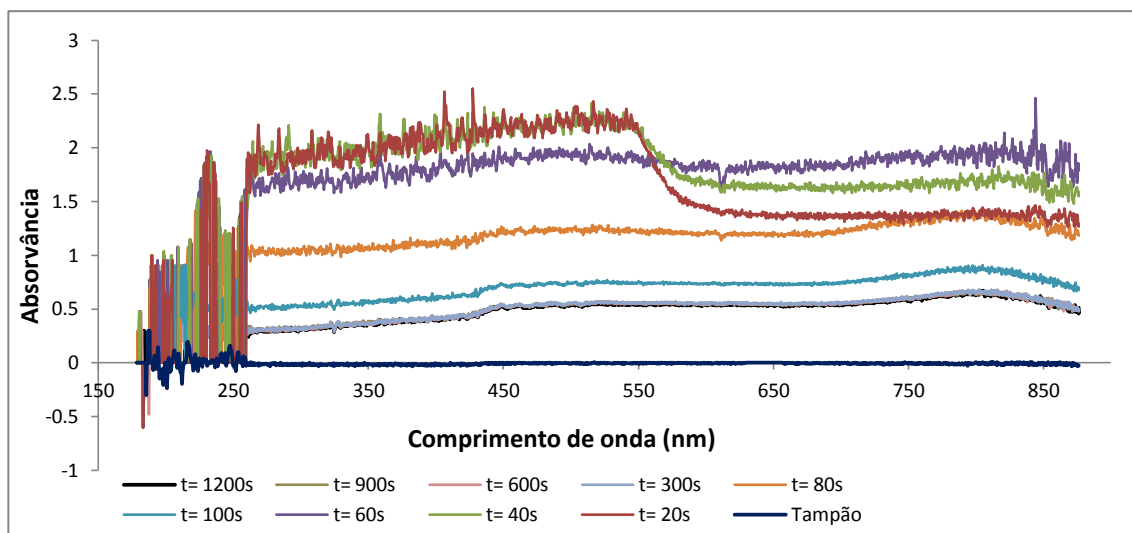


Gráfico 4.56 – Espectro obtido aquando a eletrólise do AO7 durante 1200s

Os resultados obtidos através da espectroscopia foram inconclusivos. Não existe qualquer pico identificável, dado que o espectro se encontrava saturado em toda a gama de comprimentos de onda utilizável, pelo que não é possível efetuar a análise da composição da solução ao longo do tempo.

Foi feita uma segunda eletrólise, de modo a verificar se era possível degradar ainda mais o corante, obtendo-se o seguinte resultado:

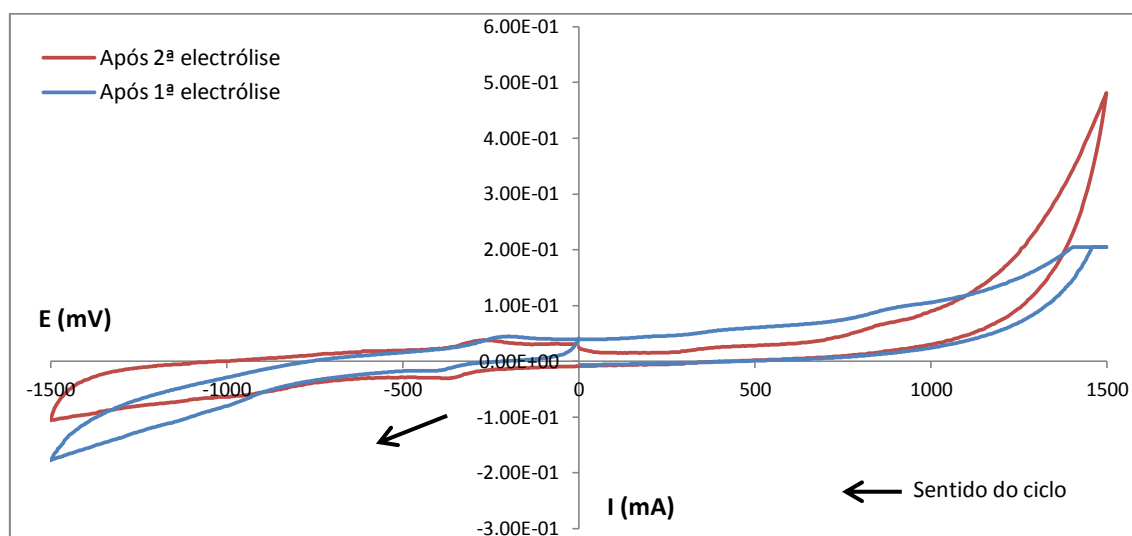


Gráfico 4.57 – Comparação entre duas eletrólises consecutivas ao corante AO7

- **Eletrólito KCl/H₂O 0,2M em eléttrodo compósito de zeólito/grafite**

Quando a eletrólise é feita na presença da solução KCl/H₂O 0,2M e com adição de 10 mg de corante AO7, mas na presença de o eléttrodo compósito de zeólito/grafite, ou seja, após a introdução de uma pastilha de NaY-G (2:1) de m= 6,1 mg.

A primeira eletrólise foi realizada durante 1800s e a segunda eletrólise durante 7200s.

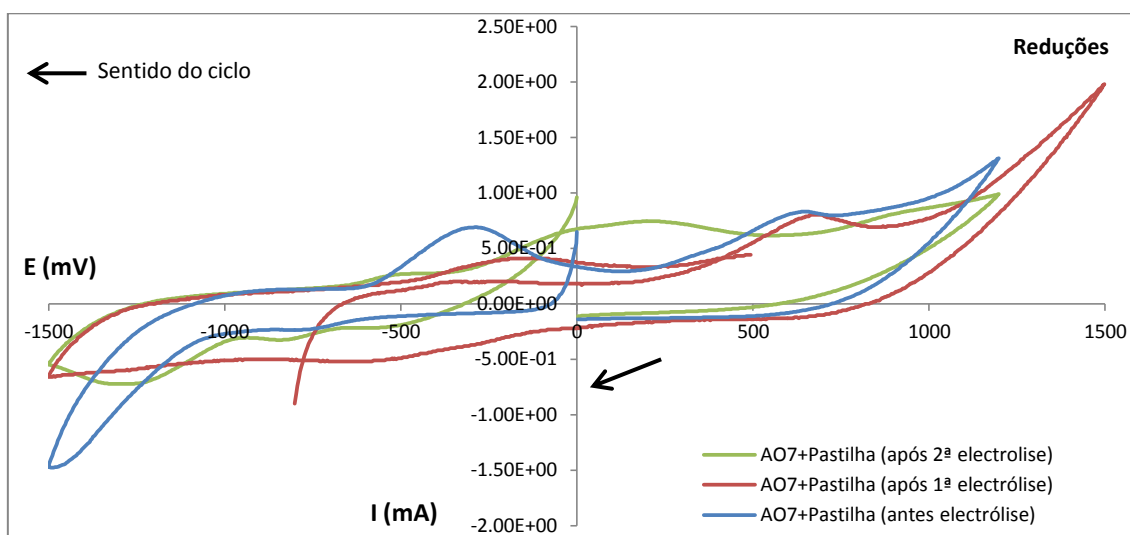


Gráfico 4.58 – Comparação das três eletrólises feitas ao corante AO7 na presença de um eléttrodo compósito de zeólito/grafite.

Durante o processo da 1ª eletrólise, não houve praticamente alteração nenhuma de cor do corante, escureceu ligeiramente, sendo que esta situação não era muito visível. No entanto, quando verificamos os ensaios das eletrólises, pelo Gráfico 4.58, que com o efeito das reduções, já não existe o 1-amino-2-naftol. Ao fim de 2h de eletrólise, a pastilha já se encontra saturada, pelo que não se notam grandes diferenças no voltamograma do AO7.

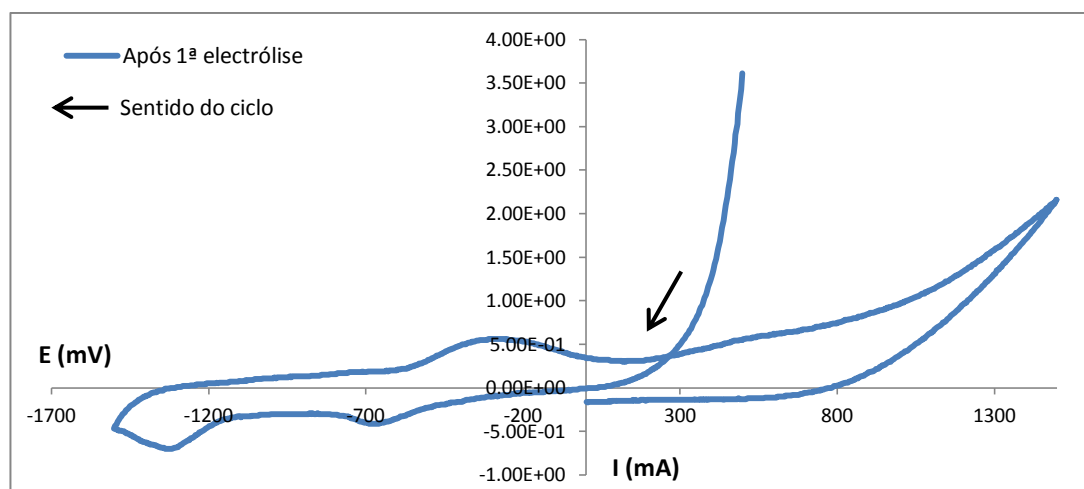


Gráfico 4.59 – Voltamograma do corante AO7 após a 1ª eletrólise

No entanto após a 1ª eletrólise, se fizemos um varrimento para as oxidações, observa-se uma oxidação muito forte, possivelmente do 1-amino-2-naftol, havendo logo de seguida uma redução, provavelmente do 1-amino-2-naftol (pico reversível) e uma segunda redução que será do pico genuíno do AO7. Uma vez que as soluções eram demasiado concentradas, não é possível obter informação na análise dos resultados da espectroscopia.

4.4. Microscopia electrónica de varrimento (SEM)

4.4.1. Análise Química à Pastilha NaY:G

Esta análise teve por base uma pastilha de massa de 6,9 mg.

• **Análise 1**

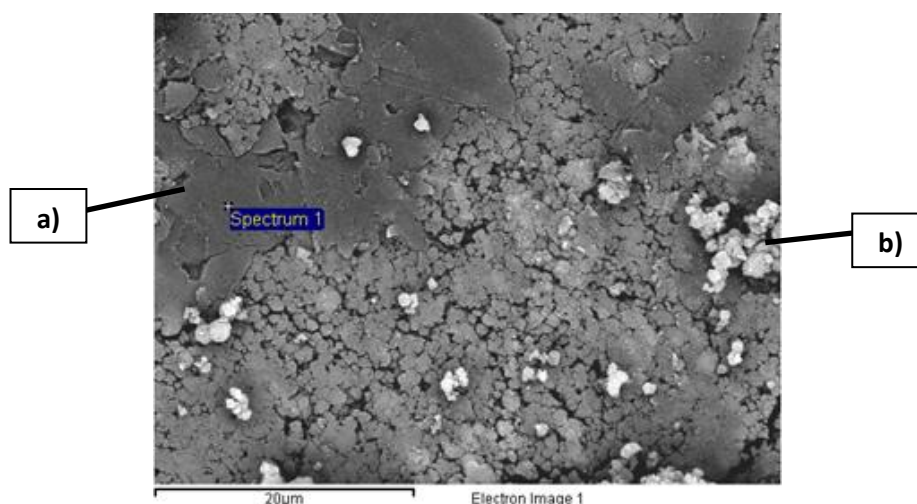


Figura 4.3 - Morfologia da pastilha obtida por SEM; a) grafite); b) zeólito NaY

Através destes resultados obtidos em SEM, verifica-se facilmente a diferença entre a grafite e pequenos aglomerados de partículas de morfologia oval, ou seja, o zeólito.

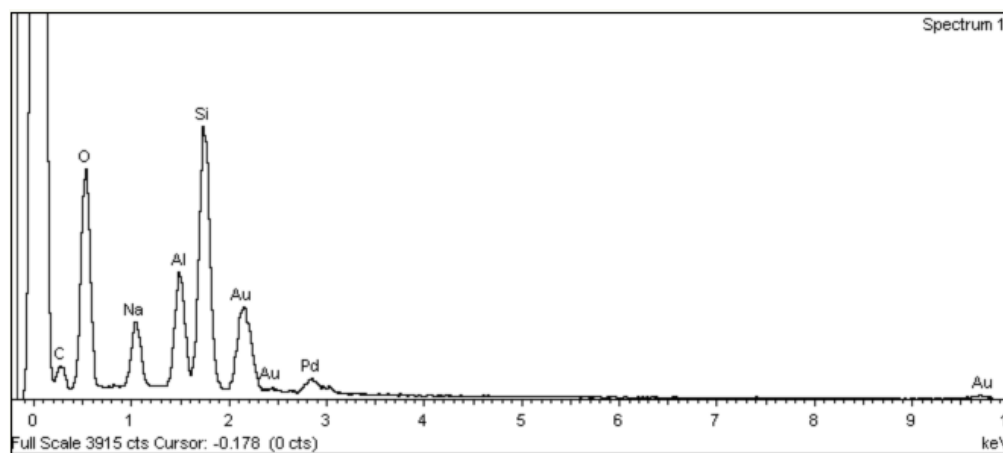


Figura 4.4 – Espetro da pastilha específico à grafite

Pela análise aos elementos identificou-se a presença de vários elementos, sendo o carbono, o silício e o alumínio que surgem em maiores quantidades.

Tabela 4.1 – Análise química aos elementos (grafite)

Element	App Conc.	Intensity Corm.	Weight %	Weight Sigma %	Atomic %
C K	110.34	0.7965	67.89	0.84	90.20
Na K	3.92	1.3330	1.44	0.09	1.00
Al K	6.94	1.0876	3.13	0.12	1.85
Si K	20.41	1.0806	9.26	0.26	5.26
Pd L	4.49	0.7121	3.09	0.30	0.46
Au M	22.61	0.7295	15.19	0.52	1.23
Totals			100		

- **Análise 2**

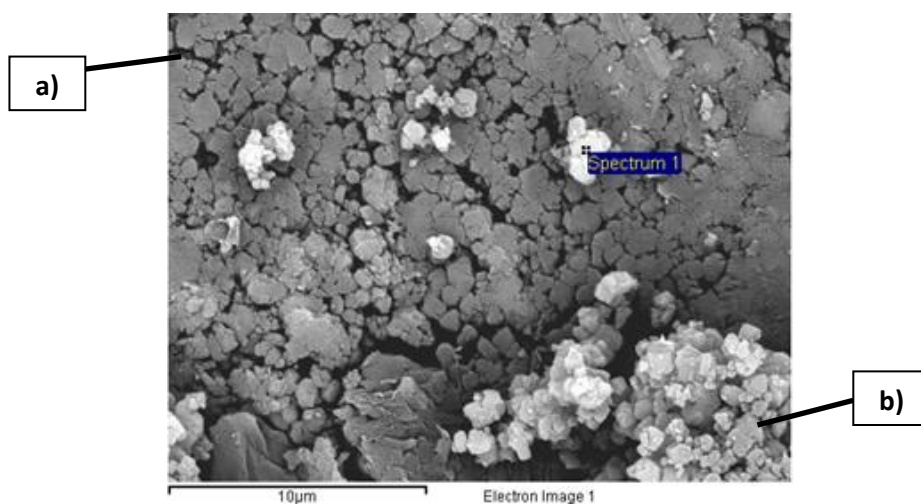


Figura 4.5 - Morfologia da pastilha obtida por SEM; a) grafite); b) zeólito NaY

O espectro da análise 2 vem:

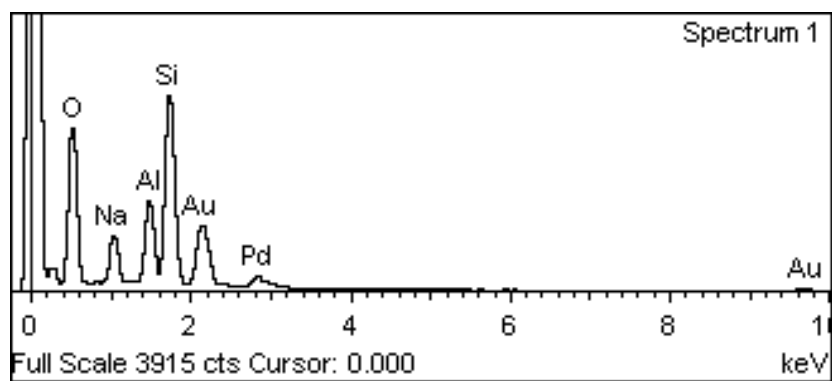


Figura 4.6 - Espectro da pastilha da segunda análise

Pela tabela podemos verificar nesta análise, os elementos mais abundantes são o oxigênio, o silício e o alumínio.

Tabela 4.2 – Segunda análise química aos elementos (grafite)

Element	App Conc.	Intensity Corm.	Weight %	Weight Sigma %	Atomic %
O K	170.80	1.1442	41.56	0.32	66.21
Na K	24.13	1.1763	5.71	0.11	6.33
Al K	26.49	1.0162	7.26	0.10	6.86
Si K	67.07	1.0187	18.33	0.17	16.64
Pd L	10.39	0.6996	4.13	0.23	0.99
Au M	57.15	0.6919	23.00	0.33	2.98
Totals			100		

- Análise 3**

A última análise incidiu especificamente sobre o zeólito NaY presente na pastilha analisada.

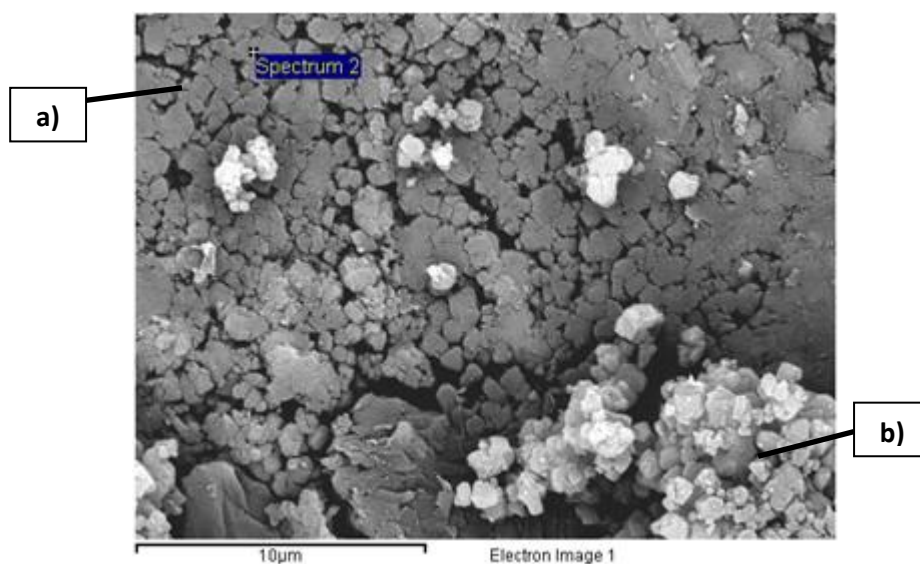


Figura 4.7 - Morfologia da pastilha obtida por SEM; a) grafite); b) zeólito NaY

O espectro seguinte indica quais os elementos detetáveis quando se analisa a quantidade de zeólito NaY presente na pastilha:

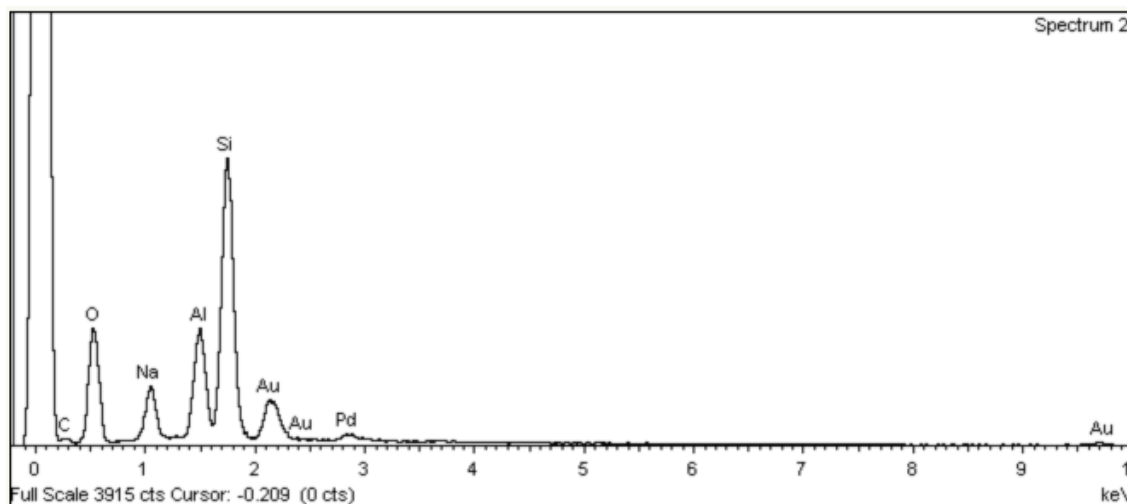


Figura 4.8 - Espectro da pastilha específico ao zeólito NaY

Nesta terceira análise há detecção de carbono, mas não foi possível quantificar, pois as quantidades eram muito pequenas. O carbono aparece de facto no espectro, mas não aparece na tabela correspondente a esta análise (tabela seguinte):

Tabela 4.3 - Análise química aos elementos (zeólito NaY)

Element	App Conc.	Intensity Corm.	Weight %	Weight Sigma %	Atomic %
O K	79.21	1.0848	34.31	0.38	54.41
Na K	16.82	1.2681	6.23	0.14	6.88
Al K	22.23	1.0489	9.96	0.16	9.36
Si K	62.82	1.0070	29.31	0.28	26.48
Pd L	3.58	0.6878	2.44	0.31	0.58
Au M	24.32	0.6443	17.74	0.42	2.28
Totals			100		

O paládio e o ouro foram os materiais que depositaram nas amostras

5. Conclusões

Com a realização deste trabalho, conseguimos concluir que inicialmente, no estudo através da voltametria cíclica como corante AO7, o eléctrodo de carbono vítreo, foi o eléctrodo que permitiu obter melhores resultados eletroquímicos na presença de tampão acetato pH=5 quando comparado como eléctrodos de Platina de diferentes diâmetros. Concluiu-se que quando se utilizaram os eléctrodos de Platina na presença deste tampão se observa um pico de redução o qual não era visível aquando da utilização do eléctrodo de carbono vítreo, motivo pelo qual se utilizou este eléctrodo.

Com os estudos eletroquímicos ao corante AO7 através da voltametria cíclica podem ser retiradas várias conclusões:

- Quando são feitos dois varrimentos eletroquímicos independentes sem efetuar qualquer limpeza à superfície do eléctrodo de carbono vítreo, existe uma diminuição de intensidade dos picos presentes no voltamograma;
- Quando foi reduzida a metade a quantidade de AO7 utilizado nos ensaios anteriores, é possível igualmente verificar que à medida que se vai aumentando a velocidade de varrimento, mais bem definidos e intensos tornam-se os picos, pelo que podemos concluir que quanto mais pequena for a quantidade de corante presente em solução, menos intensos os picos vão ficando, sendo que a tendência será para desaparecerem para quantidades mínimas de corante;

Através do estudo eletroquímico aos compostos de composição do corante em questão, o ácido sulfanílico e o 1-amino-naftol, podemos concluir que quando o primeiro pico que surge de redução é um pico genuíno de AO7, e que após a redução, o primeiro pico de redução que surge é coincidente com o pico do composto 1-amino-a-naftol e que o pico de oxidação imediatamente seguinte, corresponde ao composto ácido sulfanílico. Ao que tudo indica, pode-se igualmente concluir que o primeiro pico de redução que surge no voltamograma aquando do 2º ciclo de varrimento é um pico devido ao 1-amino-2-naftol. Verifica-se também que este pico de redução apenas aparece no segundo ciclo, quando o ensaio começa para as reduções.

Quando é utilizado o eléctrodo compósito zeólito/grafite é notável um comportamento diferente quando comparado com o eléctrodo de carbono vítreo:

- Uma destas diferenças é na intensidade dos picos. De facto, podemos concluir, que quando se utilizou o eléctrodo compósito de zeólito/grafite, a intensidade dos picos é cerca de 6 vezes maiores que as intensidades verificadas nos ensaios anteriores a este eléctrodo;

- Podemos concluir que a utilização deste tipo de eléctrodos é bastante vantajosa. Apesar de os picos não serem tão nítidos com a utilização deste eléctrodo, os picos de oxidação e redução característicos do corante AO7 são facilmente identificáveis;
- Quando são feitos dois ciclos de varrimento consecutivos utilizando a mesma pastilha, verifica-se uma diminuição na intensidade dos picos, podendo-se como tal concluir que é expectável que esta diminuição seja contínua à medida que o tempo vai passando e mais ensaios consecutivos com a mesma pastilha vão sendo feitos;
- Após um estudo relativamente à eficácia da pastilha em solução após vários ciclos eletroquímicos ao longo do tempo, pode-se concluir, que inicialmente à medida que o tempo vai passando e os varrimentos vão sendo feitos, a intensidade dos picos tendo a aumentar, verificando-se no entanto que após algum tempo, a tendência é a intensidade ir ficando constante, pelo que conclui-se que a pastilha presente no eléctrodo compósito de zeólito/grafite vai adsorvendo ao longo do tempo á sua superfície compostos orgânicos.
- Verifica-se igualmente um aumento de intensidade dos picos à medida que vai sendo aumentada a quantidade de corante em solução, pelo que podemos concluir de facto que este tipo de eléctrodo é adequado como sensor na deteção do corante AO7.

Por fim, foi igualmente feita uma eletrólise ao corante AO7, ao qual foi visível durante o processo de eletrólise uma alteração da cor laranja do AO7 para um encarnado escuro. Com este estudo pode-se verificar e concluir que a durante a eletrólise o pico genuíno de redução do corante AO7 que estava a ser eletrolisado, desapareceu e se observa o aparecimento de picos correspondentes aos produtos de redução do AO7.

Através da análise SEM assim como a análise química aos elementos presentes numa pastilha NaY:G, verificou-se a presença de vários elementos, sendo que o carbono, o silício e o alumínio são os que surgem em maior quantidade nas análises a incidir sobre a grafite. Quando a análise é feita sobre o zeólito NaY, concluímos que apesar de o carbono ser detetado, o mesmo não pode ser quantificado devido às pequenas quantidades.

Este estudo demonstra que a degradação eletroquímica de corantes têxteis é de facto possível com o corante em questão, o AO7. O mesmo é facilmente identificável através da voltametria cíclica, assim como pode ser degradado, como tal, a sua cor pode ser removida através da eletrólise. Os eléctrodos compósitos de zeólito/grafite são ótimos sensores na deteção do corante AO7.

6. Perspetivas Futuras

Como trabalho futuro, seria interessante:

- Utilização de diferentes tampões de modo a verificar se o comportamento do corante AO7 é alterado;
- Estudo ligado à influência do pH durante o processo eletroquímico assim como a utilização de diferentes tipos de eléctrodos modificados;
- Utilização de diferentes técnicas eletroquímicas na caracterização e quantificação destes compostos, assim como comparar os resultados eletroquímicos com outras técnicas, como por exemplo, a cromatografia.

Bibliografia

- [1] M.E.M. Araújo, *Corantes naturais para têxteis – da antiguidade aos tempos modernos*, Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (2005)
- [2] M. Kakmaz, E. Puzenat, C. Guillard, J.M. Herrmann, *Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth: Mineralization of the azo group to nitrogen*, Applied Catalysis B: Environmental, v. 51, pp. 183-194 (2004)
- [3] A. Torquatro, *Corantes Naturais, Artificiais e Sintéticos idênticos aos Naturais*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Faculdade de Farmácia
- [4] M.V.B. Zanoni, P. Carneiro, *O descarte dos corantes têxteis*, Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista, Ciência Hoje, v. 29, n.174, pp. 61-64 (2001)
- [5] F.P. Zee, van der, *Anaerobic azo dye reduction*, PhD Wageningen University, Wageningen, The Netherlands (2002)
- [6] N.L. Allinger, M.P. Cava, D.C. Jongh, C.R. Johnson, N. Lebel, C.L. Stevens, *Química Orgânica*, 2ª Ed., Guanabara Dois, Rio de Janeiro, pp. 337-558 (1978)
- [7] P.C. Vandevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, *Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging Technologies*, Journal Chemical Technology Biotechnology, v.72, pp. 289-302 (1998)
- [8] A. Kunz, P. Peralta-Zamora, S.G. Moraes, N. Durán, *Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis*, Química Nova, v.25, n.1, pp. 78-82, São Paulo (2002)
- [9] C.C.I. Guaratini, M.V.B. Zanoni, *Corantes têxteis*, Química Nova, vol. 23, n.1, 71- 78 São Paulo (2000)
- [10] CETESB, *Compilação de Técnicas de Prevenção à poluição para a Indústria Têxtil*, São Paulo (2002), referência electrónica, http://www.snatural.com.br/PDF_arquivos/Efluente-Textil-Compilacao-Tratamento.pdf, acedida em Agosto de 2011
- [11] R.G. Twardokus, *Reuso de água no processo de tingimento da indústria têxtil*, Dissertação dos arquivos da Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.

- [12] Tecnologia Têxtil II, referência electrónica
http://www.abqct.com.br/artigos/tecnologia_textil_Basica.pdf, acedida em Agosto de 2011
- [13] A. Stolz, *Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes*, Applied Microbiology Biotechnology, v.56, pp. 69-80 (2001)
- [14] M.A. Fox, J.K. Whitesell, *Organic Chemistry*, 3ed, Mississauga (Canadá): Jones and Bartlett Publishers, 2004
- [15] M.L.Silva, *Estudos de birrefringência fotoinduzida em filmes LB mistos do azopolímero poli (metacrilato de lauroilaco-metacrilato de DR1) com estearato de cádmio*, Dissertação (Mestre em Ciências e Tecnologia de Materiais)- UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, p.78 (2010)
- [16] E. Minatti, *Corantes: A química nas cores*, QMCWEB, ano 4, Florianópolis, 2010
- [17] L. Yassumoto, *Tratamento e purificação de águas contaminadas com azo corantes por processos de oxidação avançados*, p. 87, Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) – Universidade Estadual Londrina, 2007
- [18] Saron, Clodoaldo *et al.* *Effects of bismuth vanadate and anthraquinone dye on the photodegradation of polycarbonate*, J. Braz, Chem Soc. São Paulo, v.18, n.5 (2007)
- [19] R.T. Morrison, R.N. Boyd, *Química Orgânica*, Trad. M. Alves da Silva, ed.14, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2005
- [20] S.P. Pavanelli, *Degradação de corantes da indústria alimentícia por processos oxidativos e redutivos: monitoramento por espectrometria de massas com ionização electrospray (ESI-MS)*, p.101, Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química, 2010
- [21] M. Kudlich, M.J. Hetheridge, H.J. Knackmuss, A. Soltz, *Autoxidation Reaction of different aromatic o-Aminohydroxynaphthalenes that are formed during the anaerobic reduction of sulfonated azo dyes*, Environ. Sci. Technol, v.33, pp. 896-901 (1999)
- [22] T.E. Abraham, R.C. Senan, T.S. Shaffiqu, *et al.*, *Bioremediation of Textile AzoDyes by an Aerobic bacterial Consortium Using a Rotating Biological Contactor*, Biotechnol. Prog., v.19, pp. 1372-1376 (2003)

- [23] T.W.G. Solomons, C.B. Fryhle, *Química Orgânica*, Trad. Whei Oh Lin, v.2, Ed.7, Rio de Janeiro, LTC, 2002
- [24] P. Sykes, *Guia de Mecanismos da Química Orgânica*, v.2, Ed.7, Rio de Janeiro, 2002
- [25] W. Reusch, *Virtual Textbook of Organic Chemistry*, Michigan State University – Department of Chemistry, Michigan, 2010
- [26] C. Novotný, N. Dias, A. Kapanena, K. Malachova, M. Vandrovcova, M. Itavaara, N. Lima, *Comparative use of bacterial algal and protozoan tests to study toxicity of azo and anthraquinone dyes*, Chemosphere, v.63, pp. 1436-1442 (2006)
- [27] M. Martins, I.C. Ferreira, I.M. Santos, M. Queiroz & Lima, *Biodegradation of bioaccessible textile dyes by Phanerochaete chrysosporium*, Journal of Biotechnology, v. 86, pp.91-09 (2001)
- [28] S. Padmavathy, S. Sadhya, K. Swaminatha et al., *Aerobic Decolorization of Reactive Azo Dyes in Presence of Various Cosubstrates*, Chem. Biochem. Eng. Q. V.17, n.2, p-147-151 (2003)
- [29] W.S. Pereira, R.S. Freire, *Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes*, Química Nova, São Paulo, v.28, n.1, 2005
- [30] C.A. Buckley, *Membrane Technology for the treatment of dyehouse effluents*, Water Science and Technology, v.25, n.10, pp. 203-209 (1992)
- [31] SRI Consulting, referência electronica, <http://www.sriconsulting.com/SCUP/Public/Reports/TEXTI000/>, acedida em Agosto 2011
- [32] R. Paul, K. Ramesh, K. Ram, *Effluent Treatment of Textile waste waters*, Textile Dyer&Printer, v.22, pp.18-26 (1995)
- [33] D. Mettoli, F. Malpei, G. Bortone, A. Rozzi, *Water minimisation and reuse in the textile industry*, In: Water Recicling and resource recovery in industry, Editors Lens P., Hulshoff Pol L., Wilderer P., Asano T. – IWA Publishing
- [34] A.C. Silva, *Degradação de corante em meio salino por ozonização*, Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006
- [35] A. Nicolau, M. Mota, N. Lima, *Effect of different toxic compounds on ATP content and acid phosphatase activity in axenic cultures of Tetrahymena pyriformis*, Ecotoxicology and Environmental Safety, v. 57, pp.129-135 (2004)

- [36] J.M. Obon, M.R. Castellar, J.A. Cascales, J.A. Fernandes-Lopez, *Assessment of the TEAC method for determining the antioxidant capacity of synthetic red food colorants*, Food Research International, v.38, pp.843-845 (2005)
- [37] A.O. Martins, V.M. Canalli, C.M.N. Azevedo, M.Pires, *Degradation of pararosaniline (C.I. Basic Red 9 monohydrochloride) dye by ozonation and sonolysis*, Dyes and Pigments, v.68, n.2-3, pp.227-234 (2006)
- [38] H. Fonseca, *Estudo in vitro da toxicidade de corantes têxteis azo em Tetrahymena pyriformis*, Tese de Mestrado – Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Dep. Zoologia/Antropologia, 2006
- [39] T. Kurbus, Y.M.Slokar, A.M. Le Marechal, *The study of the effects of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye: part II*, Dyes and Pigments, v.54, pp. 67-78 (2002)
- [40] F.V. Fonseca, *Estudo da Degradação de Corantes Reactivos por Oxidação com H₂O₂ fotoativado com Radiação Ultravioleta*, Dissertação de Mestrado, Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil (2003)
- [41] M.D. Muthukumar, M. Sargunamani, M. Senthikumar, *et al.*, *Optimisation of ozone treatment for coloured and COD removal of acid dye effluent using central composite design experiment*, Dyes and Pigments, v.63, pp-127-134 (2004)
- [42] M.M.D. Leão, E.V. Carneiro, W.K. Schwabe, *et al.*, *Controle Ambiental na Indústria Têxtil: Acabamento de malhas*, Projeto Minas Ambiente, SEGRAC Editora Gráfica Ltda, Belo Horizonte, MG, Brasil, pp.356 (2002)
- [43] E.P. Chagas, L.R. Durrant, *Decolorization of azo dyes by Phanerochaete chrysosporium and Pleurotus sajorcaju*, Enzyme and Microbial Technology, v.29, pp.473-477 (2001)
- [44] M-R Fuh, K-J Chia, *Determination of sulphonated azo dyes in food by ion-pair liquid chromatography with photodiode array and electrospray mass spectrometry detection*, Talanta, v.56, pp. 663-671 (2002)
- [45] Y.F.Sasaki, S. Kawaguchi, A. Kamaya, M. Ohshita, *et al.*, *The comet assay with 8 mouse organs: results with 39 currently used food additives*, Mutation Research, v.519, pp. 103-119 (2002)
- [46] C. Wang, A. Yediler, D. Lienert, Z. Wang, A. Kettrup, *Toxicity evaluation of reactive dyestuffs, auxiliaries and selected effluents in textile finishing industry to luminescent bacteria Vibrio fischeri*, Chemosphere, v.46, pp.339-344 (2002)
- [47] V.M. Asselborn, Y.Z. Dmotrovic, *Aplicación de Bioensayos Algaes Uniespecificos para Evaluar Los Efectos de un Efluente Textil y la Calidad del Agua de una Laguna Receptora*,

Corrientes, Argentina, In: Ecotoxicologia: Perspectivas para o Século XXI, São Carlos/SP (2000)

[48] M.F.Esteves, *Descoloração de efluentes de tinturaria por oxidação electroquímica*, Departamento de Engenharia Têxtil, Escola de Engenharia, Universidade do Minho, Portugal

[49] Apontamentos de António Fonseca, Cadeira Conceitos Fundamentais da Química – Electroquímica, Universidade Aberta, Portugal, referência electrónica <http://www.antonio-fonseca.com/Unidades%20Curriculares/1-Ano/Conceitos%20Fundamentais%20de%20Quimica/6%20Apontamentos/>, acedida em Agosto 2011

[50] M.S. Marques, *Monitorização de biofilmes de Pseudomonas fluorescens*, Dissertação – Departamento de Engenharia Biológica da Universidade do Minho, 2004

[51] L.M. Aleixo, *Voltametria: Conceitos e Técnicas*, ChemKeys, São Paulo – Brasil

[52] A.M.O. Brett, C.M.A. Brett, *Electroquímica: princípios, métodos e aplicações*, Almedina, Coimbra, 1993

[53] T.M. Selva, *Estudos Electroquímicos da Lausona (2-Hidroxi-1,4-Naftaquinona) e derivados da 1,4-naftaquinona com actividade moluscida*, Dissertação, Universidade Federal Rural de Pernambuco – Departamento de Química, Recife, 2010

[54] Southampton Electrochemistry Group, *Instrumental methods in electrochemistry*, Edited by Southampton Electrochemistry Group, 2001

[55] D.A. Skoog, J.J. Leray, *Principles of instrumental analysis – 4th Edition*, Saunders College Publishing, Fort Worth, 1992

[56] N.M. Martins, *A Microscopia Electrónica de Varrimento na Caracterização de materiais*

[57] Referência electrónica http://en.wikipedia.org/wiki/Main_Page, acedida em Setembro 2011

[58] A. Zille, P. Ramalho, T. Tzanov, R. Millward, V. Aires, M.H. Cardoso, M.T. Ramalho, G.M. Güebitz, A. Cavaco-Paulo, *Predicting Dye Biodegradation from Redox Potentials*, Austria, 2004

[59] S. Kalyuzhnyi, N. Yemashova, V. Fedorovich, *Kinetics of anaerobic biodecolourisation of azo dyes*, Russia, 2006

[60] M.J. Pacheco, M.L.F. Ciríaco, A. Lopes, I.C. Gonçalves, M.R. Nunes, M.I. Pereira, *Electrodegradation of Azo Dyes Using the Oxide $BaPb_{0.9}Sb_{0.1}O_{3-\delta}$ as Anode Material*, Portugal, 2006

[61] L. Costa, V. Brissos, F.Lemos, F. Ramôa Ribeiro, J.M.S. Cabral, *Following Multi-Component Reactions in Liquid Medium Using Spectral Band-Fitting Techniques*, Portugal, 2008

[62] S. Falcão, Avaliação da actividade eletroquímica em cogumelos silvestres comestíveis, Tese – Faculdade Ciências da Universidade do Porto, Abril 2008

[63] R.Romana, L. Davies, C. Antunes, S. Martins, I. Fonseca, A.Coelho, F.Lemos, M.A.Lemos, Development of Microporous-Based Electrochemical Sensors for Environmental Applications – Detection of AO7